

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



**FASES DE SILLÉN-AURIVILLIUS: OXIHALUROS DE
BISMUTO Y METALES DE TRANSICIÓN
(W, Ti, Mn, Fe, Cu)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

David Ávila Brande

Bajo la dirección de los doctores:
Carlos Otero Díaz y Ángel R. Landa Cánovas

Madrid, 2006

- **ISBN: 978-84-669-2966-0**

**FASES DE SILLÉN-AURIVILLIUS:
OXIHALUROS DE BISMUTO Y METALES DE
TRANSICIÓN (W, Ti, Mn, Fe, Cu)**



TESIS DOCTORAL
DAVID ÁVILA BRANDE

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

2005

DAVID ÁVILA BRANDE

**FASES DE SILLÉN-AURIVILLIUS:
OXIHALUROS DE BISMUTO Y METALES DE
TRANSICIÓN (W, Ti, Mn, Fe, Cu)**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTORES

Dr. L. CARLOS OTERO DÍAZ

Dr. ÁNGEL R. LANDA CÁNOVAS

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

2005

Si he conseguido ver más lejos, es porque me he aupado en hombros de gigantes. No se lo que pareceré a los ojos del mundo, pero a los míos es como si hubiese sido un muchacho que juega en la orilla del mar y se divierte de tanto en tanto encontrando un guijarro más pulido o una concha más hermosa, mientras el inmenso océano de la verdad se extendía, inexplorado frente a mi.

Isaac Newton 1642-1727

Esta Tesis Doctoral se presenta de acuerdo al artículo 4.4 del Real Decreto 56/2005 de 21 de Enero en formato publicaciones.

Se incluye una introducción al estado actual del tema, objetivos, los distintos capítulos que constituyen el bloque de *Resultados* corresponden a artículos publicados o enviados. El formato de las referencias se mantiene según el exigido por las diferentes revistas internacionales. También se incluye un capítulo de resultados no publicados en castellano en formato de manuscrito, una discusión integradora de los capítulos presentados y finalmente las conclusiones.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a los Drs. L. Carlos Otero Díaz y Ángel R. Landa Cánovas, directores de esta Tesis Doctoral, por el entusiasmo puesto en este trabajo y por transmitirme sus conocimientos de la Química de Estado Sólido y la Microscopía Electrónica de Transmisión, pero fundamentalmente por brindarme su apoyo y sobre todo su amistad

También deseo agradecer a D. Adrián Gómez Herrero por el “training” en los distintos equipos y por su entera disposición siempre que lo hemos necesitado.

Me gustaría agradecer a mi compañero Esteban Urones Garrote con el que he disfrutado y sufrido este proyecto. Tampoco quiero olvidar a todos los compañeros que han pasado y continúan por el “zulo” Nebil Ayape, Enrique Jiménez, La Charo, Esteban Junior y el Dr. Julio Romero por el buen rollo que hemos tenido durante estos años que han hecho más divertido y llevadero el día a día.

Agradecer al resto de compañeros del Departamento de Química Inorgánica: Toño, Susana de Dios, Almudena, Dra. Maria Carmen Carbajo, Ángel....por el buen ambiente y compartir los “Happy Hour”.

I would like to thank...

Dr. Staffan Hansen and Dr. Reine Wallenberg for helping me during my stay in the Department of Materials Chemistry

Dr. Gustaaf Van Tendeloo for allowing me to spend some months working in his Department.

Dr. Sara Bals for teaching me how to take good focal series and the *True Image* Software.

Bert (my room mate), Radenka, Jo, Peggy, Marta Dacil....and all the others at EMAT for many pleasant discussions and the funny atmosphere.

Quisiera expresar mi gratitud al Dr. José Gonzalez Calbet, director del Departamento de Química Inorgánica, por las facilidades prestadas, así como al personal del Centro de Microscopía de la UCM y del CAI de difracción de Rayos-X.

Finalmente, agradecer a mi familia y amigos el ánimo y la confianza, especialmente a Esther porque aunque has llegado casi al final de esta carrera me has dado todo tu cariño y confianza.

David Ávila Brande

ÍNDICE

1. <u>Introducción</u>	1
1.1 Tipo estructural perovskita.	1
1.2 Fases de Aurivillius.	4
1.3 Fases de Sillén.	11
1.4 Intercrecimientos estructurales Sillén-Aurivillius.	12
1.5 Utilización de la microscopía electrónica de transmisión (SAED, Microdifracción/CBED, HRTEM, EWR) y técnicas asociadas (XEDS, EELS) en la resolución de estructuras.	15
1.6 Referencias.	18
2. <u>Objetivos</u>	21
3. <u>Técnicas Experimentales</u>	23
4. <u>Resultados</u>	28
4.1 <i>Capítulo 1: “Synthesis, structural and microstructural study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Sillén-Aurivillius intergrowths”.</i>	28
4.2 <i>Capítulo 2: “ New $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ Sillén-Aurivillius Intergrowth: synthesis and structural determination electron microscopy (TEM) beyond the point resolution.”</i>	44
4.3 <i>Capítulo 3: “Order, disorder and oxygen vacancies in $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta}]_n$ ($n = 1-4$)”.</i>	57

4.4	Capítulo 4 “Nuevos intercrecimientos Sillén-Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Estructura, microestructura y modulaciones estructurales.”	77
5.	<u>Discusión Integradora</u>	107
6.	<u>Resumen General y Conclusiones</u>	114
	<u>Apéndice:</u> <i>Reconstrucción de la fase de la onda electrónica</i>	

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Tipo estructural perovskita

El extenso grupo de materiales que presentan como elementos estructurales fundamentales octaedros BX_6 [1] conectados entre si de diferentes maneras, constituye el grupo cuyas propiedades han sido y continúan siendo las más estudiadas tanto por los químicos como los físicos de estado sólido.

Dentro de estas estructuras construidas a partir de octaedros, las basadas en el tipo estructural perovskita [2] representan el campo de investigación más activo debido a su gran flexibilidad estructural tanto desde el punto de vista de sustituciones aniónicas como catiónicas.

La estructura ideal perovskita presenta la fórmula general ABX_3 y un grupo espacial cúbico $Pm-3m$. Los cationes A son de mayor tamaño que los B y similares a los aniones X. Como se observa en la Figura 1, esta estructura se puede describir a partir de un armazón tridimensional de octaedros BX_6 que comparten todos sus vértices en cuyos intersticios cubooctaédricos se acomodan los cationes A de mayor tamaño.

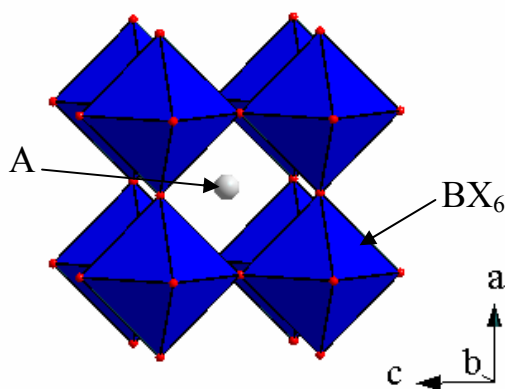


Figura 1. Estructura Ideal de la perovskita

1.1.1 Estructuras derivadas de la perovskita

Las estructuras derivadas de la perovskita se pueden definir como fases relacionadas con la estructura base mediante la pérdida de una o más operaciones de simetría de dicha estructura básica. Estos derivados se pueden originar mediante rotación o inclinación de los octaedros [3], debido a que el catión A es demasiado grande o demasiado pequeño para ocupar el hueco cubooctaédrico; desplazamiento de los cationes B respecto al centro del octaedro [4] o distorsiones del octaedro debido a efectos Jahn-Teller [5].

Los derivados sustitucionales de la perovskita se denominan perovskitas complejas. Así, aquellas en las que la sustitución se produce en una sola posición $(AA')BO_3$ o $A(BB')O_3$ se conocen como perovskitas dobles [6,7], pero cuando la sustitución se produce en ambas posiciones $(AA'BB'O_3)$ se forman perovskitas cuádruples. Además de los mecanismos antes señalados, una ocupación incompleta de la posición A y/o un ordenamiento de los cationes en las posiciones A y B pueden reducir la simetría.

Otros compuestos que pueden considerarse derivados de la perovskita resultan de la presencia de exceso de aniones (fases de Dion-Jacobsen [8]), deficiencia aniónica (Brownmillerita [9]) o por incorporación de otros componentes (fases de Ruddlesden-Popper [10], fases de Aurivillius [11], superconductores de alta temperatura [12]).

1.1.2 Perovskitas laminares

Las perovskitas laminares o en capas se pueden describir como estructuras que mantienen un motivo fundamental de la estructura perovskita, siendo dicho motivo una red infinita de octaedros unidos por sus vértices en dos direcciones.

Hay tres maneras en la que se puede cortar el esqueleto tridimensional constituido por octaedros en la estructura original: paralelo a planos de tipo $\{100\}_p$, $\{110\}_p$ y $\{111\}_p$ (p = perovskita) como se puede observar en la Figura 2.

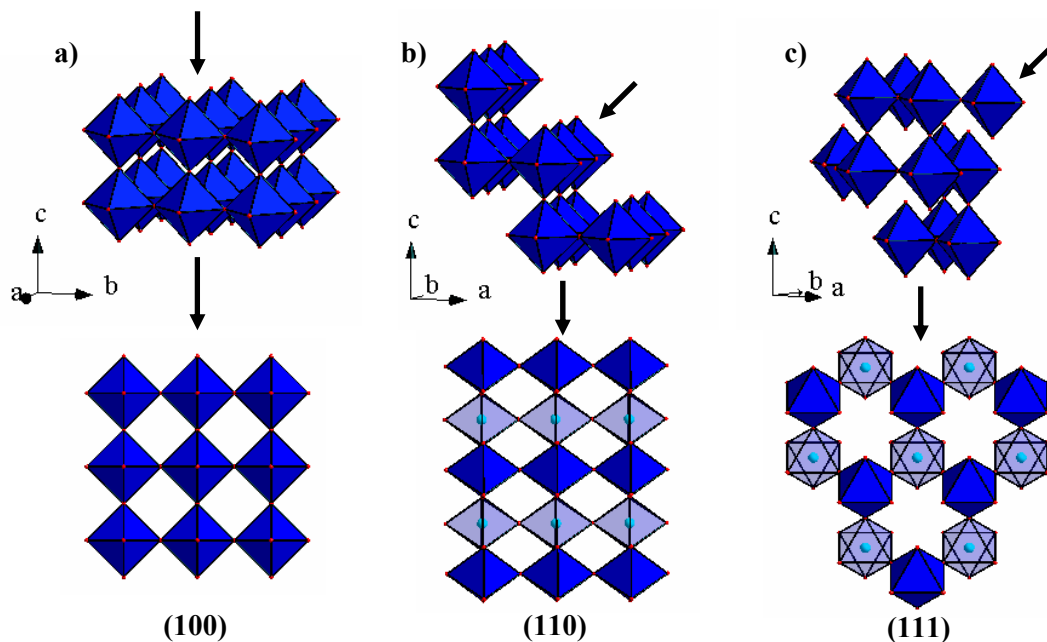


Figura 2. Estructuras bidimensionales construidas a partir de octaedros unidos por los vértices obtenidas de cortar la red tridimensional de la perovskita en los planos **a)** (100) **b)** (110) y **c)** (111).

En el primer caso (Figura 2a), 1-,2-,.....n- láminas cuadradas tipo perovskita pueden alternarse con láminas o bloques de otro tipo para formar una amplia variedad de estructuras. En el segundo (Figura 2b) se exponen dos ó $2n$ láminas de octaedros de la perovskita utilizando planos del tipo $\{110\}_p$, generando estructuras corrugadas. Por último el corte en los planos $\{111\}_p$ (Figura 2c) da lugar a un apilamiento trigonal de octaedros que se encuentra fundamentalmente en cristales con deficiencia catiónica.

Actualmente, dichas perovskitas laminares constituyen cinco grupos de compuestos homólogos que se definen en función de la composición de la capa y/o la orientación de la misma con respecto al aristotipo cúbico. Tales familias son:

1. Las series de Ruddlesden-Popper de fórmula general $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ o $A'[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ de láminas paralelas al plano $\{001\}_p$.
2. Las series de Dion-Jacobson de fórmula $A_2'[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ también con láminas paralelas al plano $\{001\}_p$.
3. Las fases de Aurivillius cuya fórmula general se describe como $(Bi_2O_2)[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ y es la última familia cuyas láminas se apilan paralelas al plano $\{001\}_p$.
4. Las series $A_nB_nX_{3n+2}$ con las láminas paralelas al plano $\{110\}_p$ [13].
5. Los compuestos $A_{n+1}B_nX_{3n+3}$ en las que el apilamiento de capas es paralelo al plano $\{111\}_p$. Estos compuestos pueden describirse asimismo como perovskitas hexagonales con vacantes catiónicas ordenadas [14].

Estas perovskitas laminares bidimensionales constituyen un amplio campo de investigación debido a la diversidad de propiedades que presentan como por ejemplo su actividad foto catalítica, conductividad iónica, luminiscencia, materiales de intercalación y propiedades eléctricas y magnéticas.

1.1.3 Perovskitas laminares paralelas al plano $\{100\}_p$: Fases de Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius.

Dentro de las perovskitas con estructura en capas, nos centraremos en aquellas que se apilan paralelas al plano $\{001\}_p$, es decir las fases de Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius. Entender la estructura de estas tres familias no resulta complicado y además resulta fundamental a la hora de entender las estructuras de los superconductores de alta temperatura, ya que son derivados de estas familias con deficiencia aniónica. El motivo estructural común que caracteriza a estas fases es un bloque tipo perovskita de fórmula general $[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ donde n ($1 < n < \infty$) indica el espesor, en número de octaedros, del bloque perovskita. La diferencia entre las distintas estructuras son las capas que se

alternan con el bloque perovskita a lo largo de c , siendo una capa sencilla de cationes en las fases Dion-Jacobson, una doble capa de cationes alternados en las fases de Ruddlesden-Popper y una capa (Bi_2O_2) en las fases de Aurivillius como puede observarse en la Figura 3.

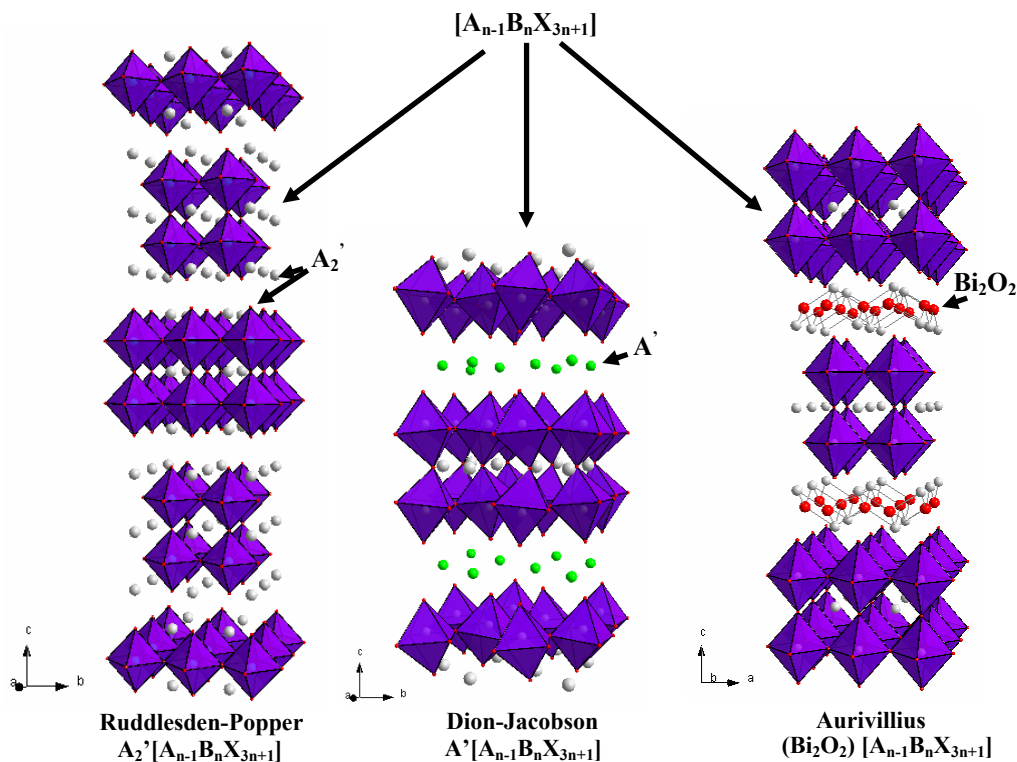


Figura 3. Estructuras laminares derivadas de la perovskita paralelas al plano $(100)_p$.

En este trabajo nos vamos a centrar en las fases de Aurivillius, ya que es una de las piezas de construcción que hemos utilizado en la preparación de nuevos intercrecimientos.

1.2 Fases de Aurivillius

Estas fases surgen en 1949, cuando el Prof. Beng Aurivillius se dedicó a investigar el del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como parte de un amplio estudio de los óxidos mixtos de bismuto. Esta primera fase presentaba un 40 % atómico de TiO_2 y una celda unidad pseudotetragonal. Los rayos-X mostraron que este nuevo compuesto presentaba una estructura laminar constituida por capas (Bi_2O_2) paralelas al plano basal entre las que se insertaban bloques tipo perovskita de composición ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$). Aurivillius continuó trabajando en la síntesis de compuestos con este mismo tipo estructural, y caracterizó los primeros miembros de la familia que posteriormente se denominaron fases de Aurivillius [15-17].

En el momento de su descubrimiento, estas fases no ofrecieron un gran interés ya que se desconocía el tipo de propiedades que podían presentar estos compuestos con estructura laminar, y sólo a partir del descubrimiento en 1959 de las propiedades ferroeléctricas del compuesto $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$ [18], muchas fases nuevas han sido sintetizadas y caracterizadas por su interés en diferentes aplicaciones.

Por último, es preciso destacar que el mayor avance en esta familia estructural tuvo lugar a partir del 1986 cuando se descubrieron los superconductores de alta temperatura [19]. Estos superconductores presentan una estructura estrechamente relacionada con las fases de Aurivillius, es decir, contienen n capas tipo perovskita separadas por una doble capa (BiO) [20] mientras que en las fases de Aurivillius esa doble capa se sustituye por una capa sencilla (Bi_2O_2). Sin embargo, hasta la fecha ninguna de las fases de Aurivillius ha presentado propiedades superconductoras.

1.2.1 Estructura

Como ya se ha descrito previamente, las fases de Aurivillius se incluyen dentro del grupo de perovskitas laminares que se apilan paralelas al plano $\{100\}_p$. En general, su composición química se puede describir como $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ o para compararla de una forma más sencilla con las otras fases laminares como $(\text{Bi}_2\text{O}_2)[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}]$.

En las fases de Aurivillius las capas (Bi_2O_2) de estructura tipo PbO , es decir, pirámides de base cuadrada giradas 180° con los oxígenos en el plano basal y el bismuto en el ápice (Figura 4) se alternan con bloques de fórmula $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}]$ donde n indica el espesor de las capas de octaedros BO_6 .

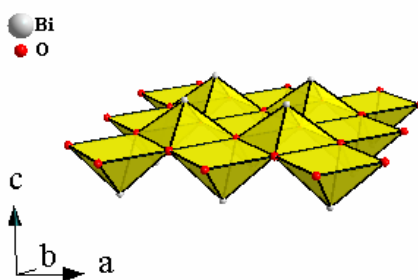


Figura 4. Capa Bi_2O_2 de estructura tipo PbO . Los Bi en gris ocupan los vértices de las pirámides alternadas y los O en rojo el plano ecuatorial.

Así, cuando $n = 1$, $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}] = [\text{BO}_4]$ la electroanulidad implica un estado de oxidación de $B = +6$ de forma que la estequiometría obtenida es Bi_2WO_6 [21]. Del mismo modo las estructuras con $n = 2$ y $n = 3$ presentan una composición nominal $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$

[22] y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [23] respectivamente. Hasta la fecha, se han sintetizado un gran número de estructuras tipo Aurivillius que presentan simetrías tetragonales y pseudotetragonales $a_0 = 3.85\text{-}3.96 \text{ \AA}$ ($a_{\text{ortorrómbico}} = 5.45\text{-}5.58 \text{ \AA}$). El comportamiento estructural de estas series es predecible y cada vez que la fase aumenta en n hay un incremento en $c/2$ de aproximadamente 3.9 \AA , que es el espesor de un octaedro (Figura 5).

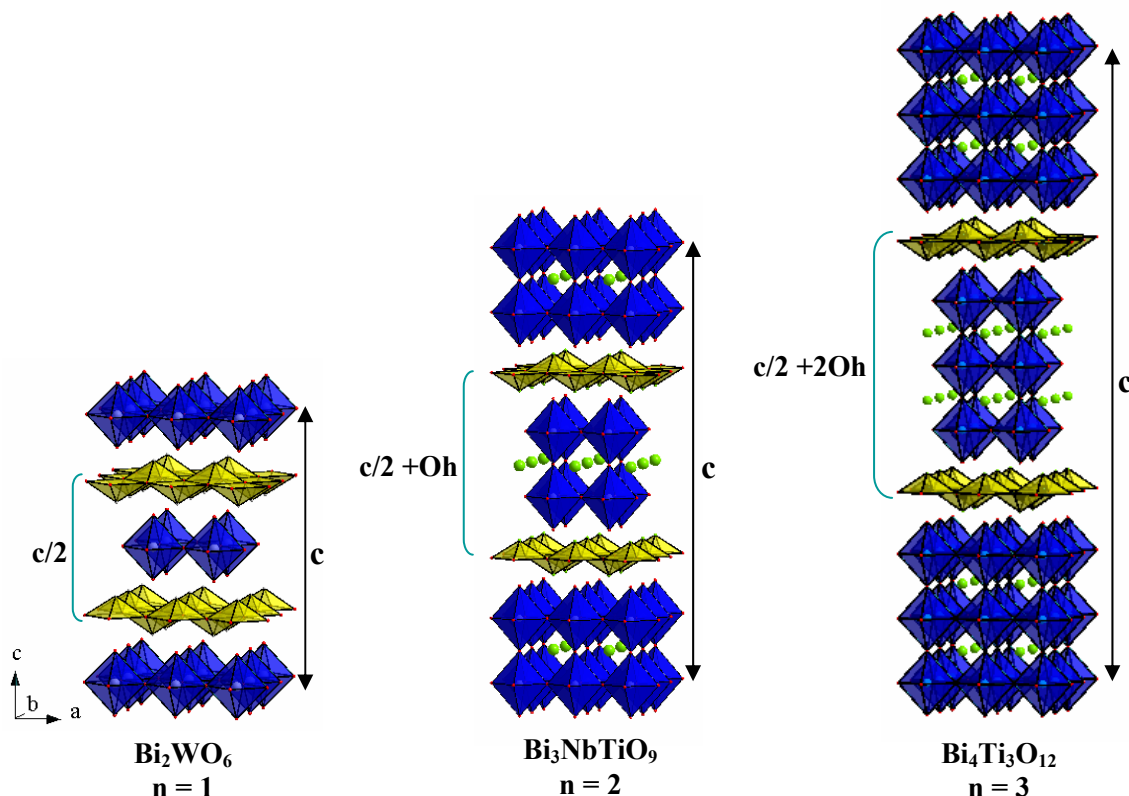


Figura 5. Miembros más sencillos de las fases de Aurivillius. El crecimiento de un miembro superior supone adicionar una capa de octaedros.

Aunque la sustitución del catión Bi^{+3} parece complicada, Millán y colaboradores [24] han preparado nuevas fases en las que el Bi^{+3} de la capa (Bi_2O_2) es sustituida por Pb^{2+} . Por otro lado, cabe destacar que el valor máximo de n que se ha descrito es $n = 8$ y aún así no parece claro si el compuesto $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ ($n = 8$) es una fase pura o está constituida por una mezcla de fases $n = 4$ y $n = 5$ [25].

1.2.2 Grupos espaciales.

Como se explicará más adelante la mayoría de las fases pertenecientes a esta familia presentan propiedades ferroeléctricas, de tal manera que su estructura por encima y por debajo de la temperatura de Curie (T_c) es distinta. Las fases paraeléctricas de alta temperatura cristalizan en el grupo espacial tetragonal $I4/mmm$. En este grupo espacial los

átomos de Bi se encuentran rodeados por cuatro oxígenos en una geometría de pirámide de base cuadrada. Los cationes A presentan una coordinación 12 al situarse en el intersticio cubooctaédrico y los átomos B constituyen los octaedros BO_6 . La transformación de la celda tetragonal en una nueva celda ortorrómbica (pseudotetragonal), con los nuevos parámetros reticulares $a = a_t + b_t$ y $b = -a_t + b_t$ ($t = \text{tetragonal}$) da lugar a una estructura sin distorsionar $Fmmm$.

Las fases ferroeléctricas de baja temperatura se pueden describir como pequeñas distorsiones ortorrómbicas o monoclinicas de la estructura sin distorsionar $Fmmm$, que hacen que $a \neq b$. Estas desviaciones producen giros de los octaedros de la capa perovskita.

Los giros de los octaedros BO_6 se pueden describir como rotaciones de los octaedros alrededor de los ejes a y c , de forma que octaedros consecutivos rotan en direcciones opuestas (Figura 6). Estas rotaciones debidas a la distorsión ortorrómbica, dependen de los cationes de la capa perovskita. El número de coordinación de los cationes A disminuye de 12 a 8 debido a estas rotaciones y la distorsión se incrementa al aumentar el tamaño del catión A.

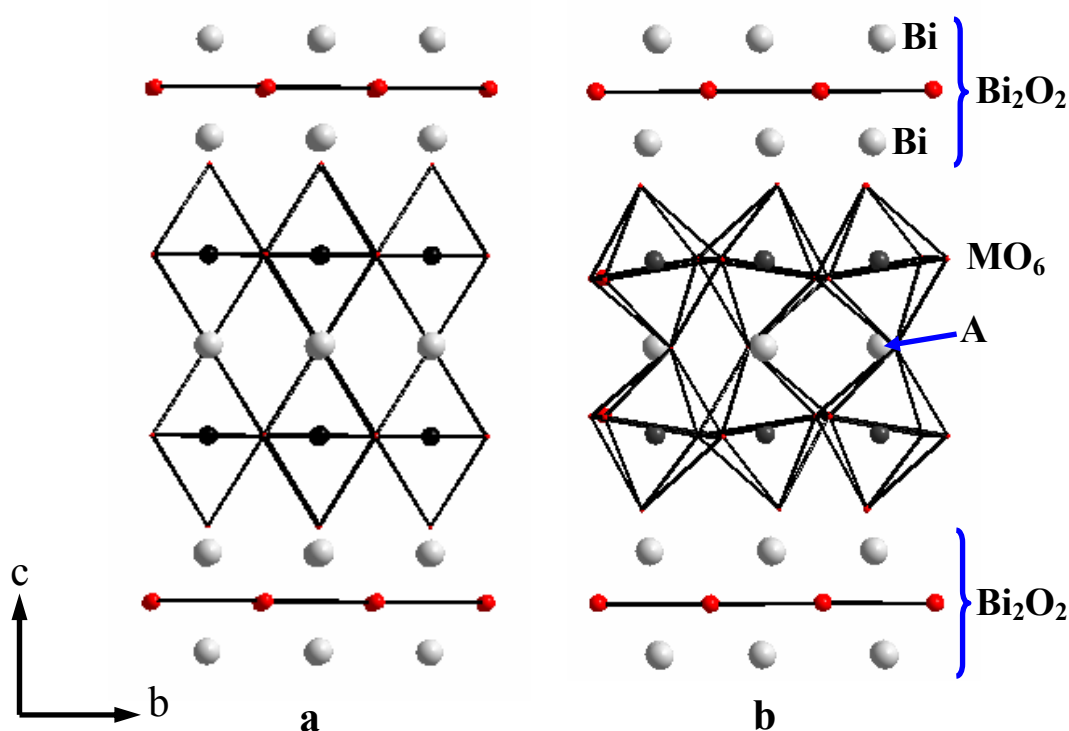


Figura 6. Comparación entre una fase de Aurivillius $n = 2$ a) no distorsionada y b) la estructura real debida al giro de octaedros consecutivos.

Por otro lado, los átomos de Bi de la capa (Bi_2O_2) no mantienen la geometría de la pirámide de base cuadrada en estas fases de baja temperatura, sino que debido a la distorsión de la capa perovskita, los Bi pueden formar dos enlaces adicionales con los oxígenos apicales de los octaedros BO_6 , que en la Figura 7 hemos denominado O. Este efecto conduce a un poliedro muy distorsionado característico de la actividad estereoquímica del par solitario $6s^2$ del Bi^{+3} .

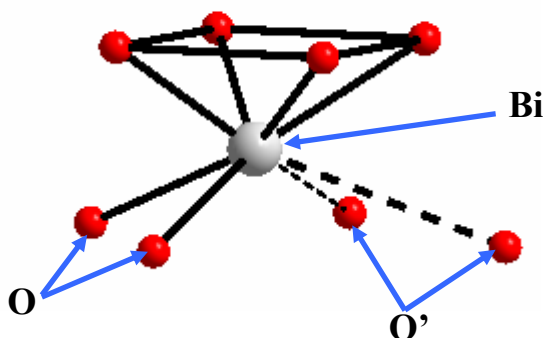


Figura 7. Poliedro de coordinación del Bi en la capa (Bi_2O_2). Los 6 enlaces más cortos se representan mediante líneas continuas.

1.2.3 Estabilidad.

La estabilidad de las fases de Aurivillius depende de la estabilidad de la capa perovskita y el ajuste entre la capa Bi_2O_2 y la perovskita.

En las perovskitas puras ABO_3 la estabilidad viene determinada por el factor de tolerancia Goldschmidt [26]:

$$t = (r_A + r_{\text{O}^{2-}}) / \sqrt{2}(r_B + r_{\text{O}^{2-}})$$

En una capa perovskita en las fases de Aurivillius la limitación es mayor y las posibles combinaciones se reducen, ya que la perovskita y la capa Bi_2O_2 deben tener la misma dimensión lateral para intercrecerse. Los límites inferiores de los radios iónicos de A y B están determinados por la propia capa perovskita mientras que los límites superiores los impone el ajuste entre capas [27]. Los estudios de sustitución en las fases de Aurivillius para distintos miembros del intercrecimiento han dado lugar a los factores de tolerancia que se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Factores de tolerancia

	<i>Rango</i>	<i>Ref.</i>
Perovskitas	0.77-0.99	[28]
Capa perovskita en fases de Aurivillius	0.81-0.93	[28]
Capa perovskita en fases de Aurivillius	0.86-0.97	[29]
Capa perovskita en fases de Aurivillius	0.81-0.89	[30]

Varios grupos han estudiado el desajuste entre los diferentes bloques observando que el parámetro a_t de las fases es intermedio entre los valores teóricos calculados para una capa Bi_2O_2 y un bloque perovskita aislados [27]. Resulta importante señalar, que al aumentar el espesor del bloque perovskita además de un aumento del parámetro c en algunos sistemas se ha observado un incremento de a_t , incrementando las tensiones estructurales y disminuyendo el rango de tolerancia de la estructura [31].

A pesar de todo se han encontrado distintos mecanismos que relajan estas tensiones. El giro de los octaedros, que ya se han descrito anteriormente disminuye la anchura del bloque perovskita produciendo una disminución de la simetría. En otros casos en vez del giro de octaedros, es el desorden catiónico entre el Bi y los átomos A el mecanismo que se adopta para disminuir las tensiones debidas al desajuste entre capas [32,33].

1.2.4 Propiedades Físicas

-Propiedades Dieléctricas: ya se ha señalado anteriormente que dentro de las fases de Aurivillius se encuentra un amplio número de compuestos que presentan propiedades ferroeléctricas [34].

El estado ferroeléctrico de estas fases es una condición de baja temperatura, y el ordenamiento que se produce en la transición de fase implica principalmente distorsión o giro de los poliedros. Durante la transición de fase próxima a la temperatura de curie, T_c , el aumento del movimiento térmico es suficiente para destruir el desplazamiento y así eliminar los dominios, de forma que la fase se hace paraeléctrica.

La temperatura de Curie así como la naturaleza de la transición de fase es función de los cationes A y B así como del valor de n. Por ejemplo en los compuestos $\text{Bi}_2\text{A}^{+2}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{A}^{+2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ y $\text{Bi}_4\text{A}^{+2}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ se observa una tendencia en la disminución de T_c al aumentar el radio de A^{+2} [30], con excepción del Pb^{2+} que debido a su amplia polarizabilidad da lugar a

temperaturas de transición comparablemente superiores. También se han observado T_c inferiores en los tantalatos en comparación con los niobatos.

Las medidas dieléctricas han mostrado que los compuestos de Bi presentan una constante dieléctrica relativamente baja en comparación con los cerámicos del tipo BaTiO_3 [35], lo que es interesante en diferentes aplicaciones. Muchas de las fases tienen constantes dieléctricas entre 100 y 400 a temperatura ambiente, alcanzando un máximo característico a la T_c que puede variar entre 330 y 6000 [30].

Las propiedades piezoeléctricas de algunas de estas fases también se han estudiado [36] encontrándose que presentan mayor estabilidad, frecuencia y temperatura de operación que los cerámicos tipo PbTiO_3 , por lo que podrían ser empleados como cerámicas piezoeléctricas de uso práctico.

El campo coercitivo de estos materiales, en particular en forma de monocristal o láminas delgadas no es muy grande considerando que sus temperaturas de Curie tampoco lo son. Este comportamiento es particularmente interesante en dispositivos interruptores, tales como las memorias de acceso dinámico (DRAMs) [37].

La fatiga eléctrica, definida como una disminución de la polarización espontánea y un incremento del campo coercitivo al incrementar el número de ciclos de carga (eléctrica o mecánica), es un aspecto a considerar en muchos dispositivos tales como los circuitos interruptores. Esta propiedad es dependiente de muchas características de los materiales, como por ejemplo el tamaño de grano. Sin embargo, la distorsión de la celda es un parámetro crucial y sus pequeños valores en las fases de Aurivillius hacen de ellos interesantes candidatos para su aplicación como materiales de baja fatiga eléctrica [30].

-Conductividad Aniónica: los compuestos pertenecientes a las fases de Aurivillius presentan la sub-red aniónica totalmente completa por lo que la conductividad aniónica no está permitida. Sin embargo en 1986 se preparó una nueva fase de estequiometría $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{5.5}$ [38] en la que las vacantes en la capa sencilla de octaedros $\text{VO}_{3.5}\square_{0.5}$ sí que permiten la conductividad. Se han realizado diferentes substituciones tanto en el vanadio como en el bismuto que han dado lugar a una familia de compuestos denominada BIMEVOX [39], que presentan una elevada conductividad aniónica y pertenecen a la clase de conductores aniónicos con vacantes aniónicas intrínsecas, ya que existen otros conductores iónicos dentro de la familia de Aurivillius que contienen vacantes extrínsecas bien dopando la capa Bi_2O_2 o la capa perovskita. Un ejemplo de estos últimos lo constituye la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{AlO}_{11.5}$ [40].

1.3 Fases de Sillén.

Sillén y sus colaboradores prepararon y determinaron la estructura de una serie de compuestos que están estrechamente relacionados [41,42].

Todos estos compuestos se pueden describir como el intercrecimiento de bloques tipo PbO de composición $[M_2O_2]$ y una, dos o rara vez tres capas de halógeno. Los compuestos del tipo $MBiO_2X$ (en los que M suele ser un alcalinotérreo, Pb o Cd) y $MBi_3O_4X_2$ (donde M es ahora Li ó Na y X representa a los halógenos con excepción del F) se denominan X_1 y los de fórmula general MOX ($M = Bi, Ln$) X_2 (Figura 8). Estos subíndices indican el número de capas de halógeno que se insertan entre los bloques $[M_2O_2]$. El miembro X_3 presenta la peculiaridad de que cierta cantidad de cationes metálicos pueden ocupar x de los huecos octaédricos situados en la lámina central de la tricapa de halógeno de forma que la fórmula general se puede expresar como $M_2O_2X_3M'_x$ [43].

En algunos compuestos relacionados, los halógenos están sustituidos por otros iones como por ejemplo CO_3 o MoO_4 . El compuesto La_2MoO_6 se describe como un miembro X_1 , en el que se intercrecen capas La_2O_2 con unidades casi tetraédricas MoO_4 que sustituyen al halógeno [44].

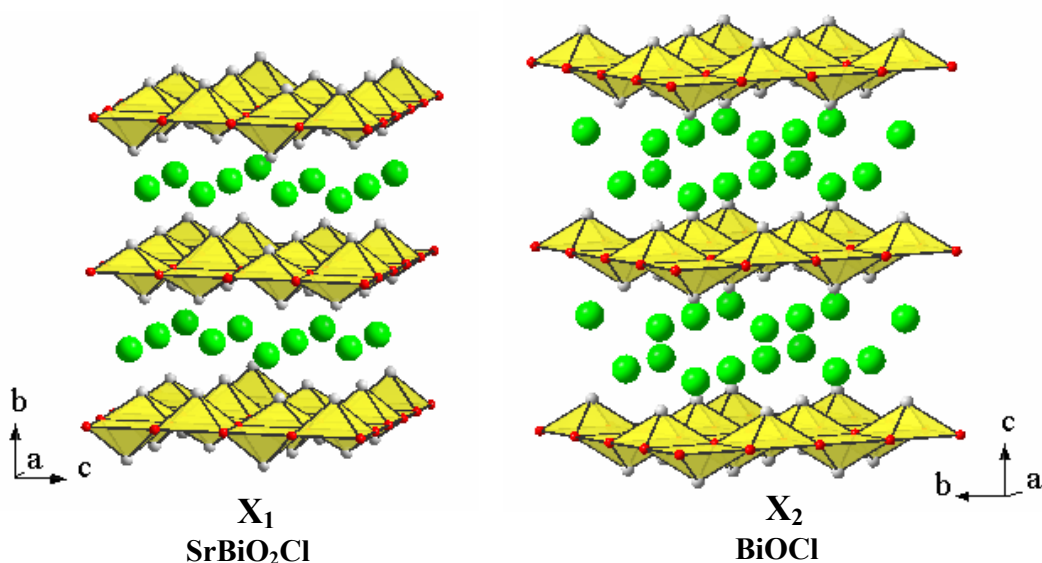


Figura 8. Términos más sencillos de los oxihaluros complejos de Sillén.

El resto de miembros de la familia se pueden describir como el intercrecimiento de los elementos estructurales básicos X_1 , X_2 y X_3 . De esta forma surgen los miembros X_1X_2 , $X_1X_1X_2$, X_2X_3 ...etc.

En los 80 se descubrió una nueva familia de compuestos estrechamente relacionada con las fases de Sillén. Esta nueva familia está representada por los compuestos Bi_3O_4X ($X =$

Cl, Br) [45,46], $\text{LnTe}_2\text{O}_5\text{X}$ [47] y $\text{Ln}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_4\text{X}$ [46-48] con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Su estructura se puede describir como el intercrecimiento de bloques $[\text{M}_3\text{X}_{4+n}]$, relacionados con la fluorita, que contienen tres capas de cationes, una interna y dos externas con las capas de halógeno. Para distinguir entre las dos familias la nomenclatura de Sillén se modifica introduciendo dos índices n y m que indican las capas de cationes del bloque tipo fluorita (n) y las capas de halógeno (m). De esta manera el compuesto $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ se nombraría X_1^3 y los miembros de Sillén más sencillos X_1^2 , X_2^2 y X_3^2 (Figura 9).

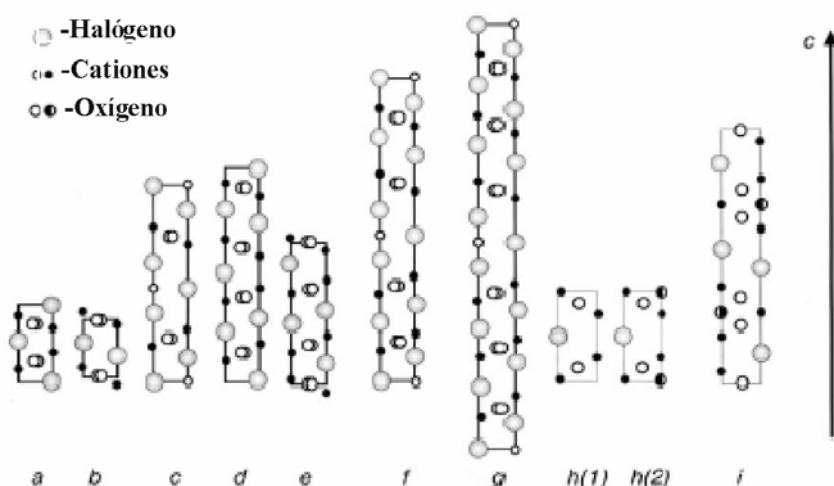


Figura 9. Representación esquemática de las diferentes fases de Sillén **a)** X_1^2 **b)** X_2^2 **c)** X_3^2 **d)** X_1^2X_2^2 **e)** $\text{X}_1^2\text{X}_1^2\text{X}_2^2$ **f)** X_2^2X_3^2 **g)** $\text{X}_2^2\text{X}_2^2\text{X}_3^2$ **h(1,2)** X_1^3 **i)** $\text{X}_1^3\text{X}_1^3\text{X}_2^2$.

El interés que presenta esta última familia respecto a los compuestos clásicos de Sillén, es que un gran porcentaje de ellos presentan estructuras no centrosimétricas como se ha demostrado a partir de medidas de generación de segundo armónico (SHG) [49]. Esta propiedad los convierte en potenciales materiales para su aplicación en óptica no lineal o como materiales ferroeléctricos.

1.4 Intercrecimientos estructurales Sillén-Aurivillius

El análisis estructural de las dos familias anteriores pone en evidencia la presencia de un motivo estructural común, el bloque tipo $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. Además la relación entre ambas es muy sencilla de tal forma que una fase de Aurivillius se puede describir como una fase de Sillén en la que las capas de halógeno se sustituyen por la capa tipo perovskita. En vista de esta relación geométrica parece evidente pensar en el intercrecimiento de ambas para dar lugar a una extensa familia de nuevos compuestos. Si denominamos S_m al bloque Sillén, donde, m indica el número de capas de halógeno, y A_n al bloque Aurivillius en el que el subíndice n

indica el espesor de la capa de octaedros, el número de combinaciones posibles que pueden surgir es enorme.

Los primeros intercrecimientos de estas familias aparecen en 1984, como resultado de la investigación del Prof. Bengt Aurivillius en el sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-BiOCl}$ [50]. Partiendo de la composición $\text{BiOCl-1.5Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Aurivillius obtuvo una nueva fase cuyos rayos-X de polvo indexó en una celda ortorrómbica de centraje C con parámetros $a = 5.4999(7) \text{ \AA}$, $b = 5.4620(9) \text{ \AA}$ y $c = 14.3379(2) \text{ \AA}$ pero que se podía aproximar a una celda tetragonal primitiva con $a = 3.88 \text{ \AA}$ y $c = 14.3379(2) \text{ \AA}$.

En ese trabajo Aurivillius presenta la síntesis y caracterización estructural mediante rayos-X de polvo y en algunos casos de monocristal de 15 nuevas fases correspondientes a los miembros $[\text{A}_1]+[\text{S}_1]$, $[\text{A}_2]+[\text{S}_1]$, $[\text{A}_3]+[\text{S}_1]$ y $[\text{A}_4]+[\text{S}_1]$. Sin embargo no se investigan sus propiedades físicas.

Posteriormente Ackerman [51] volvió a estudiar algunas de las fases preparadas por Aurivillius y preparó algunas nuevas incluso con combinaciones más complejas como por ejemplo $2[\text{A}_1]+[\text{S}_1]$ ($\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$), $[\text{A}_1]+[\text{S}_2]$ ($\text{PbBi}_3\text{ReO}_8\text{Cl}_2$).

Más recientemente Kusainova y colaboradores [52,53], han estudiado la estructura de las fases $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta, X} = \text{Cl, Br}$) mediante difracción de neutrones y presentan el estudio tanto de generación de segundo armónico (SHG) como de propiedades ferroléctricas al tratarse de derivados de las fases de Aurivillius y presentar grupos espaciales no centrosimétricos.

1.4.1 Estructura y estabilidad

La composición nominal de la fase $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ ($a = 3.88 \text{ \AA}$ y $c = 14.3379(2) \text{ \AA}$) se puede describir como $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{NbO}_6]$, de tal manera que el primer miembro se puede identificar con la fase de Sillén X_1 y con parámetros próximos a los del compuesto PbSbO_2Cl ($a = 3.89 \text{ \AA}$ y $c = 12.28 \text{ \AA}$) [54], por otra parte el segundo miembro se identifica con la fase de Aurivillius $n = 1$ y podemos suponer unos parámetros similares al Bi_2WO_6 ($a = 3.84 \text{ \AA}$ y $c = 16.63 \text{ \AA}$) [21]. El eje c del compuesto intercrecido se aproxima al valor medio de los ejes c de las subestructuras constituyentes. El grupo espacial para la estructura ideal sería $P4/mmm$ y la longitud del eje c podría predecirse mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$c = 1/2[c[\text{A}_n] + c[\text{S}_m]]$$

Así para el intercrecimiento $[\text{A}_1]+[\text{S}_1]$ $c = 14.1 \text{ \AA}$, para $[\text{A}_2]+[\text{S}_1]$ $c = 19.3 \text{ \AA}$ y para $[\text{A}_3]+[\text{S}_1]$ $c = 22.9 \text{ \AA}$ (Figura 10).

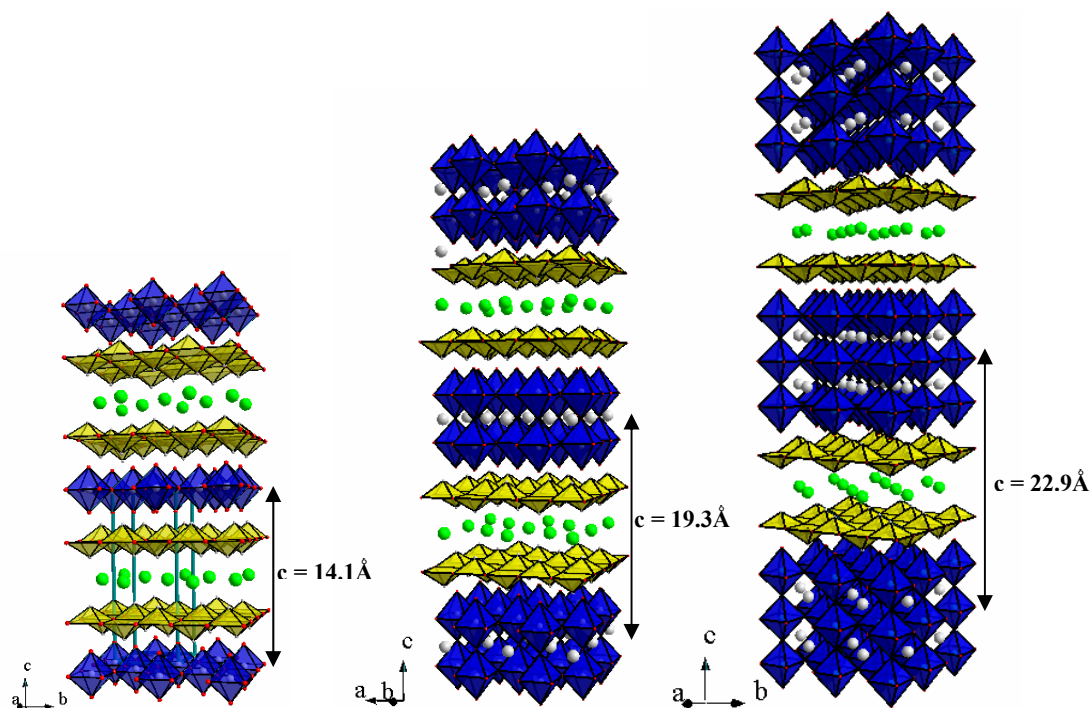


Figura 10. Representación de los intercrecimientos entre una capa de Sillén ($m=1$) y bloques $n=1,2$ y 3 de Aurivillius.

La composición para la serie homóloga $[A_n]+[S_1]$ se puede escribir como $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ donde n como ya se ha señalado previamente indica el espesor de la capa de octaedros.

Es preciso señalar que aunque estas fases presentan un grupo espacial ideal $P4/mmm$, hay que tener en cuenta que las distorsiones ortorrómbicas y monoclinicas que tenían lugar en las fases de Aurivillius puras también pueden darse en las fases de Sillén-Aurivillius, como así se demuestra en aquellas fases no centrosimétricas donde la disminución de simetría es debida al giro de octaedros.

En cuanto a la estabilidad estructural, también debemos recordar lo mencionado para las fases de Aurivillius, y tener aquí en cuenta sobre todo el desajuste entre bloques que se hace más importante ya que en estas fases deben ajustarse tres bloques: Bi_2O_2 , perovskita y halógeno.

Aunque no existe ningún estudio dirigido a entender de manera sistemática la estabilidad de estos intercrecimientos, el análisis de las distintas fases preparadas nos permiten sacar una serie de conclusiones:

-Los cationes de radio pequeño en la posición B de la perovskita desestabilizan la estructura, así en los compuestos $\text{Bi}_4\text{BO}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) las fases con Nb^{+5} ($r = 0.64 \text{ \AA}$) y

Ta^{+5} ($r = 0.64 \text{ \AA}$) son estables mientras que la fase de V^{+5} ($r = 0.54 \text{ \AA}$) no se ha podido preparar.

-El tamaño del halógeno también influye en la estabilidad, así aunque se han preparado numerosas fases de Sillén que contienen iodo, hasta la fecha no se ha sintetizado ningún intercrecimiento que contenga este halógeno. En los compuestos $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$, existen las fases de Cl y Br pero no la de I. Esta inestabilidad parece estar relacionada con el ajuste entre los distintos bloques. Si atendemos por ejemplo a los parámetros reticulares de las fases de Sillén X_2 para los distintos halógenos, en la Tabla 2 se observa que el parámetro a_t del ioduro es demasiado grande para ajustarse tanto con el parámetro a del bloque perovskita como el del Bi_2O_2 .

Tabla 2 Parámetro reticulares de las fases X_2 de Sillén, y los teóricos para los bloques Bi_2O_2 y perovskita según Armstrong y col.

	$a_t(\text{\AA})$	<i>Referencia</i>
BiOCl	3.891	[55]
BiOBr	3.923	[55]
BiOI	3.992	[55]
Bloque Perovskita	3.89	[27]
Bloque Bi_2O_2	3.80	[27]

Estos desajustes hacen que las fases con cloro sean las más similares a las fases de Aurivillius puras, con pequeñas distorsiones ortorrómbicas (pseudotetragonales) mientras que las distorsiones en los bromuros son más evidentes. Así, en las fases $\text{Bi}_4\text{W}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) la distorsión ortorrómbica es más acusada en el bromuro provocando un doblaje del eje c con respecto al cloruro [56].

1.5 Utilización de la Microscopía Electrónica de Transmisión (SAED, Microdifracción/CBED, HRTEM, EWR) y técnicas asociadas (XEDS, EELS) en la resolución de estructuras.

Uno de los aspectos fundamentales en Ciencia de Materiales reside en la determinación de la estructura de los materiales con objeto de poder optimizar tanto la

preparación de los mismos como sus propiedades. En este sentido, además de la determinación de la estructura media mediante el empleo de las técnicas difractométricas clásicas (rayos-X y neutrones) estamos interesados en la micro y nanoestructura de los mismos.

La microscopía/difracción de electrones constituye la herramienta más potente para estudiar los materiales a esta escala, ya que la microscopía electrónica permite analizar áreas de material inferiores a 10 nm y presenta la capacidad de obtener diagramas de difracción, imágenes y realizar microanálisis de la misma región cristalina [57].

Los modos de operación en un microscopio electrónico se pueden dividir en:

-Formación de imágenes: la aplicación de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-High Resolution Transmission Electron Microscopy) [58], mediante el logro de imágenes estructurales con una resolución interpretable de 0.1-0.2 nm ha hecho posible el estudio de los materiales a nivel de celda unidad y atómico, de tal forma que sólo con esta resolución somos capaces de observar de forma directa los defectos extensos (lineales, planos y de volumen) en los materiales, que pueden presentarse aislados (originando desorden y no estequiometría) o bien ordenados dando lugar a nuevas fases con estructuras moduladas conmensurables (superestructuras) e inconmensurables debido a desplazamiento y/o composición atómica. Sin embargo en la mayoría de los casos no es posible asociar una imagen experimental con la estructura, ya que el contraste de las imágenes varía enormemente en función del grosor del cristal, del foco al que se recoge la imagen y de los parámetros del microscopio. Para poder interpretar de forma intuitiva estas imágenes es necesario recurrir a la simulación de las mismas por ordenador [59,60]. Estas simulaciones aplican la aproximación de la multicapa a la teoría dinámica de n haces [61], pero además necesitan un modelo de la estructura, una perfecta orientación y un espesor inferior a 30 nm para que dicha aproximación sea aplicable.

Más recientemente dado el auge de la nanotecnología y la preparación de nanomateriales, se han desarrollado nuevas metodologías destinadas a alcanzar la resolución límite del microscopio electrónico (<0.1 nm), a obtener imágenes de elementos ligeros, como el oxígeno, en presencia de otros más pesados y no se necesitan un modelo estructural previo ya que las imágenes obtenidas son directamente interpretables. Estas metodologías se clasifican en:

-Desarrollo de correctores Cs [62].

-Técnicas de holografía [63].

-Técnicas de reconstrucción de la onda electrónica tras su interacción con el material objeto de estudio (Ver Apéndice: Reconstrucción de la fase de la onda electrónica (EWR-*Exit Wave Reconstruction*)).

-*Difracción de electrones*: la combinación de las imágenes con los diagramas de difracción de electrones en el modo de haz paralelo (SAED-Selected Area Electron Diffraction) es fundamental a la hora de entender los defectos y la estructura del material que se estudia al tratarse de información recíproca. Además las nuevas técnicas de difracción de electrones, como la microdifracción y la difracción de electrones de haz convergente (CBED-Convergent Beam Electron Diffraction) permiten obtener empleando primeros principios más información acerca de la simetría y estructura del cristal [64].

Recientemente ha surgido la recogida de diagramas de difracción de electrones en modo de precesión [65] de tal manera que se eliminan los efectos dinámicos y se obtienen un mayor número de reflexiones, únicamente cinemáticas, que permiten la aplicación de métodos directos a la resolución de estructuras que sólo se podían aplicar en difracción de rayos-X de monocristal.

-*Microanálisis*: se han desarrollado técnicas asociadas o acopladas al microscopio electrónico que permiten el análisis composicional de regiones del cristal inferior a 10 nm de diámetro. Estas técnicas se dividen en:

a) Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (XEDS-X-ray Energy Dispersive Spectroscopy): se ilumina una zona del cristal con el haz de electrones de forma que en la muestra se generan rayos-X característicos de los elementos presentes en la zona iluminada. Estos rayos-X pueden ser detectados y analizados proporcionando información cuantitativa o semicuantitativa de la composición química en la región analizada.

b) Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS-Electron Energy Loss Spectroscopy): esta técnica de microanálisis lo que mide es la pérdida de energía de los electrones que interaccionan de forma inelástica con la muestra [66]. Esta pérdida de energía es también característica de los elementos presentes en el cristal, y es complementaria al XEDS puesto que es sensible a elementos ligeros ($Z < 10$) mientras que la primera sólo es efectiva para elementos con $Z > 10$. Es preciso señalar que el análisis de la estructura fina de los bordes característicos es sensible al estado de oxidación, al entorno de coordinación del elemento (ELNES-Energy-Loss Near Edge Structure) o la función de distribución radial (EXELFS-Extended Energy-Loss Fine Structure). Por último la capacidad del filtro de energía acoplado al espectrómetro EELS para formar imágenes empleando el borde de

pérdida de energía de un elemento determinada, permite llevar a cabo un mapa químico con una resolución de 1 nm.

La microscopía electrónica en sus distintos modos y las técnicas asociadas, ofrecen la posibilidad de obtener información química cuantitativa y estructural al tiempo que se conserva la posibilidad de obtener imágenes estructurales de alta y ultra-alta resolución.

1.6 Referencias

- [1] A. F. Wells. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.A*, **311**, 553(1984).
- [2] R.H. Mitchell, *Perovskites Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., Ontario, Canadá, (2002).
- [3] A.M. Glazer. *Acta Crystallogr.* **B28**, 3384 (1972).
- [4] H.D. Megaw. *Nature* **155**, 484 (1945).
- [5] P.C. Burns, F.C. Hawthorne, A.M. Hofmeister, S.C. Moret. *Phys. Chem. Minerals* **23**, 141(1996).
- [6] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier. *Prog. Solid State Chem* **22**, 197(1993).
- [7] M. Ducau, K.S. Suh, J. Senegas, J. Darriet. *Mater. Res. Bull.* **27**, 1115(1992).
- [8] S. Uma, J. Gopalakrishnan. *Chem. Mater.* **6**, 907(1994).
- [9] A.A. Colville, S. Geller. *Acta Crystallogr.* **B27**, 2311(1971).
- [10] S.N. Ruddlesden, P. Popper. *Acta Crystallogr.* **11**, 54(1958).
- [11] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **1**, 499(1950).
- [12] D.E. Cox, C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A.W. Sleight. *Phys. Rev. B.* **38**, 6624(1998).
- [13] F. Queyroux, M. Huber, R. Collongues. *Acad. Sci. Paris.* **270C**, 806(1970).
- [14] R.D. Shannon, L. Katz. *Acta Crystallogr.* **B80**, 816(1974).
- [15] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **1**, 463(1950).
- [16] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **2**, 519(1950).
- [17] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **5**, 39(1952).
- [18] G. A. Smolenskii, V.A. Isapov, A.I. Agranovskaya. *Sov. Phys. Solid State.* **1**, 149(1959).
- [19] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Z. Phys. B.* **69**, 189(1986).
- [20] R.L. Withers, J.G. Thompson, L.R. Wallenberg, J.D. Fitzgerald, J.S. Anderson, B.G. Hyde. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 6067(1988).
- [21] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers. *Acta Crystallogr.* **B47**, 870(1991).

- [22] J.G. Thompson, A.D. Rae, R.L. Withers. *Acta Crystallogr.* **B47**, 174(1991).
- [23] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, A.C. Willis. *Acta Crystallogr.* **B47**, 474(1990).
- [24] P. Millán, A. Castro, J.B. Torrance. *Mater. Res. Bull.* **28**, 117(1993).
- [25] J.L. Hutchison, J.S. Anderson, C.N. Rao. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **35**, 301(1977).
- [26] V.M. Goldsmidt. *Geochemisque Veterlun.* Norske Videnskap, Oslo (1927).
- [27] R.A. Armstrong, R.E. Newnham. *Mater. Res. Bull.* **7**, 1025(1972).
- [28] E.C. Subbarao. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 166(1962).
- [29] I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirichli, P.G. Rustamov. *Sov. Phys. Crystallogr.* **12**, 400(1967).
- [30] E.C. Subbarao. *Integr. Ferroelectr.* **12**, 33(1996).
- [31] T. Kikuchi. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1561(1979).
- [32] S.M. Blake, M.J. Falconer, M. McCreedy, P. Lightfoot. *J. Mater. Chem.* **7**, 1609(1997).
- [33] C.H. Hervoches, P. Lightfoot. *J. Solid State Chem.* **153**, 66(2000).
- [34] E.C. Subbarao. *J. Phys. Chem. Solids.* **23**, 665(1962).
- [35] E.C. Subbarao. *J. Chem. Phys.* **34**, 695(1961).
- [36] S. Ikegami, I. Ueda. *Japan Journal of Applied Physics.* **13**, 1572(1974).
- [37] J. F. Scott, F.M. Ross, C.A. Paz de Araujo, M.C. Scott, M. Huffman. *Mater. Res. Soc. Bull.* **21**, 33(1996).
- [38] A.A. Buch, Y.N. Venetsev. *Russ. J. Inorg. Chem.* **31**, 769(1986).
- [39] I. Abrahams, F. Krok. *J. Mater. Chem.* **12**, 3351(2002).
- [40] K. R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H.C. zue Loye. *Chem. Mater.* **8**, 642(1996).
- [41] L. G. Sillén, X-ray studies on oxides and oxyhalides of trivalent bismuth (inaugural sissertation), Stockholm (1940).
- [42] V.A. Dolgikh, L.N. Kholodkovskaya. *Russ. J. Inorg. Chem.* **37**, 488(1992).
- [43] A.J.C. Wilson, *Structure Reports*, vol. 11, Oosthok, Utrech, ND (1947).
- [44] L.G. Sillén, K. Lundborg. *Z. f. Anorg. u. Allgem. Chem.* **252**, 2(1943).
- [45] B.Z. Nurgaliev, T.E. Vasdeina, A.E. Baron, B.A. Popovkin, A.V. Novosolova. *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**, 335(1983).
- [46] B. Aurivillius. *Chem. Scripta.* **5**, 153(1980).
- [47] I.V. Tarasov, V.A. Dolgikh, L.G. Akselrud, P.S. Berdonosov, B.A. Popovkin. *J. Inorg. Chem.* **41**, 1243(1996).
- [48] C.J. Milne, P. Lightfoot, J.D. Jorgensen, S. Short. *J. Mater. Chem.* **5**, 1419(1995).

- [49] V.A. Dolgikh, L.N. Kholodkovskaya, B.A. Popovkin, S. Yu Stefanovich. *IVth European Conference on Solid State Chemistry*. Dresden, September 7-9 (1992). Book of abstracts p. 356.
- [50] B. Aurivillius. *Chem. Scripta*. **23**, 143(1984).
- [51] J.F. Ackerman. *J. Solid State Chem.* **62**, 92(1986).
- [52] A.M. Kusainova, S.Y. Stefanovich, V.A. Dolgikh, A.V. Mosunov, C.H. Hervoches, P. Lightfoot. *J. Mater. Chem.* **11**, 1141(2001).
- [53] A.M. Kusainova, W. Zhou, J.T.S. Irvine, P. Lightfoot. *J. Solid State Chem.* **166**, 148 (2002).
- [54] L.G. Sillén, L. Melander. *Z. Kristallogr.* **103**, 420(1941).
- [55] L.G. Sillén, *Svensk Kemisk Tidskrift*. **53**, 39(1941).
- [56] D. Ávila-Brandé, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz. *Solid State Sciences*. **7**, 486(2005).
- [57] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 1-4, Plenum Press, New York (1996).
- [58] J.C.H. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [59] P.A. Stadelmann. *Ultramicroscopy*. **21**, 131(1987).
- [60] P. Goodman, A.F. Moodie. *Acta Crystallogr.* **A30**, 280(1974).
- [61] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring (eds), *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [62] J.L. Hutchison, J.M. Titchmarsh, D.J.H. Cockayne, C.J.D. Hetherington, A.I. Kirkland, H. Sawada. *Ultramicroscopy*. **103**, 7(2005).
- [63] H. Lichte. *Ultramicroscopy*. **38**, 13(1991).
- [64] J.P. Morniroli. *Diffraction Electronique en Faisceau Convergent a Grand Angle(LACBD)*, Monographies de la Société Francaise des Microscopies, Paris, 1998.
- [65] R. Vincent, P.A. Midgley. *Ultramicroscopy*. **53**, 271(1994).
- [66] R.F Egerton, *Electron Energy-Loss in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York (1996).

2. Objetivos

2. OBJETIVOS

Dada la estrecha relación entre las fases de Sillén y Aurivillius, representada por el intercrecimiento de los mismos, el propósito que se pretende alcanzar en esta memoria se dirige fundamentalmente a la síntesis y estudio de la microestructura de nuevos intercrecimientos Sillén-Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}]_m [\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ con $m=1$ y $n=1$, es decir, empleando como piezas de construcción los miembros más sencillos de cada una de las familias.

Dada la ausencia de estudios rigurosos aplicando la microscopía electrónica de transmisión y técnicas asociadas sobre este tipo de materiales, el mayor esfuerzo de este trabajo de investigación se enfoca fundamentalmente a la caracterización micro y nanoestructural empleando esta técnica tan potente.

Este objetivo tan general se puede clasificar en los siguientes puntos:

1. Preparación de nuevas fases de fórmula general $\text{Bi}_4\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}\text{X}$ en las que se incorporarán distintos cationes de la serie 3d ($\text{M} = \text{Ti}^{+4}$, Mn^{+3} , Fe^{+3} y Cu^{+2}) y se variará el halógeno $\text{X} = \text{Cl}$, Br .

2. Optimización del método de síntesis para conseguir fases puras, lo que dada la presencia de halógenos y Bi en los productos de intercrecimiento implica el empleo de atmósferas inertes.

3. Estudio mediante microscopía electrónica de alta resolución y difracción de electrones de las fases con objeto de estudiar la posible presencia de defectos.

4. Utilización de las técnicas asociadas al microscopio electrónico (XEDS, EELS) que nos van a permitir obtener información composicional y el grado de pureza de los materiales sintetizados.

5. Aplicación de las técnicas de microdifracción y CBED cuando sea necesario para determinar la simetría de las fases.

6. Aplicación de las modernas técnicas de reconstrucción (*EWR-Exit Wave Reconstruction*) para obtener información estructural local así como localizar átomos ligeros imposibles de visualizar mediante microscopía de alta resolución convencional. De esta forma

seremos capaces de construir modelos estructurales que podrán ser refinados mediante los datos de difracción de rayos-X de polvo aplicando el Método de Rietveld.

7. Estudio del comportamiento magnético de las fases que contienen Mn^{+3} , Fe^{+3} y Cu^{+2}

3. Técnicas Experimentales

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Síntesis de los materiales.

La síntesis de los diferentes materiales se ha llevado a cabo empleando el método cerámico. En todos los casos se emplearon las cantidades estequiométricas de Bi_2O_3 , BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), WO_3 y el óxido metálico M_xO_y correspondiente (TiO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 y CuO), todos ellos de alta pureza según la reacción general:



El Bi_2O_3 presenta un punto de fusión de aproximadamente 825°C por lo que las síntesis se efectuaron por debajo de esta temperatura. Asimismo, para evitar la pérdida de halógeno por evaporación se emplearon ampollas de cuarzo cerradas a vacío ($P = 10^{-4}$ torr) y temperaturas moderadas para evitar el ataque del halógeno sobre el cuarzo.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, los reactivos se mezclaron y homogeneizaron en un mortero de ágata y una vez que la mezcla de reacción se introdujo en la ampolla y se selló a vacío, se calentó a 720°C durante una semana. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar la muestra lentamente.

Ya que el BiOBr , no era un producto comercial se debió llevar a cabo su síntesis. Para ello se trató Bi_2O_3 con un exceso de HBr al 47% y una vez disuelto completamente el Bi_2O_3 se añadió agua caliente para precipitar el BiOBr [1]. El sólido blanco resultante se filtró a vacío, se lavó con varias porciones de agua para eliminar los restos ácidos y se dejó secar a 150° durante 3 días. La pureza del producto se confirmó mediante difracción de rayos-X de polvo.

Con objeto de crecer monocristales de alguna de las muestras, una porción de la misma se introdujo en tubo de platino y se calentó a 1200°C .

3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión y Técnicas Asociadas (XEDS, EELS).

Los microscopios que se han utilizado para caracterizar los materiales que se presentan en esta memoria y la información que permiten obtener se describen a continuación:

CENTRO DE MICROSCOPIA Y CITOMETRÍA DE LA UCM:

-JEM 2000FX: microscopio termoiónico con voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto de 0.310 nm.

Este equipo está dotado de un goniómetro de doble inclinación de $\pm 45^\circ$, de tal forma que resulta adecuado para identificar las fases presentes mediante SAED y en casos más específicos microdifracción y CBED. Además permite realizar análisis químico mediante XEDS al tener acoplado un analizador LINK ISIS 300.

-Philips CM200 FEG: microscopio de emisión de campo (FEG-Field Emisión Gun) con voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto de 0.235 nm.

Este equipo permite realizar estudios de SAED, Microdifracción y CBED. La primera ventaja respecto al anterior es que al disponer de un portamuestras de Berilio (baja radiación espúrea), es posible analizar la composición de materiales que contienen Cu a través del analizador EDAX DX4 que tiene acoplado. La segunda ventaja es que permite realizar análisis de elementos ligeros mediante EELS al estar equipado con un GIF 200 (Gatan Image Filter).

-JEM 4000EX: microscopio termoiónico con voltaje de aceleración de 400 kV y una resolución estructural de 0.180 nm. Estas características lo hacen ideal para obtener imágenes con resolución atómica.

Este equipo dispone de un portamuestras de entrada vertical (top-entry) y una capacidad de inclinación de $\pm 20^\circ$. Además está equipado de una cámara CCD y una cámara de TV.

- JEM 3000F: microscopio de emisión de campo (FEG-Field Emisión Gun) con voltaje de aceleración de 300 kV y una resolución de punto de 0.170 nm.

Este microscopio analítico dadas sus características se ha utilizado para obtener imágenes HREM, además al estar equipado de un analizador LINK ISIS 3000 permite realizar análisis químico mediante XEDS en la misma región en la que se han tomado las imágenes. Recientemente este microscopio se ha equipado de un sistema que permite la reconstrucción directa de la estructura del material objeto de estudio mediante la recogida de series focales en

la cámara CCD de que dispone. Esta técnica de reconstrucción permite llegar a una información límite de 0.10 nm.

**NATIONAL CENTER FOR HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY
(LUND UNIVERSITY)**

-JEM 4000EX: microscopio termoiónico con voltaje de aceleración de 400 kV y una resolución estructural de 0.168 nm. Estas características lo hacen ideal para obtener imágenes con resolución atómica.

Este equipo dispone de un portamuestras de entrada vertical (top-entry) pero su capacidad de inclinación de $\pm 15^\circ$ permite obtener mayor resolución que el mismo microscopio instalado en la UCM. Además está equipado de una cámara CCD y una cámara de TV.

**ELECTRON MICROSCOPY FOR MATERIALS SCIENCE (EMAT)
(ANTWERP UNIVERSITY)**

-Philips CM30 FEG: este microscopio fue construido con el proyecto Brite Eurem (1990-1994) de la Unión Europea. Está equipado para la reconstrucción directa de estructuras bien mediante holografía o utilizando series focales. Con este propósito, se ha equipado con una fuente de emisión de campo, cámara CCD y un sistema de control de todos los parámetros de formación de imagen. El alineamiento y la reconstrucción están completamente automatizados pudiéndose alcanzar una resolución límite de 0.10 nm.

3.3 Difracción de rayos-X de polvo.

Para refinar la estructura media de los materiales preparados se ha utilizado un difractómetro de polvo SIEMENS D501. En este equipo, un filamento metálico emite electrones que son acelerados hacia un ánodo de Cu, produciéndose en ese choque los rayos-X. Al trabajar a una tensión de aceleración de 40 kV, se generan los rayos-X del doblete α característicos del Cu, cuyas longitudes de onda son $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$ con relación de intensidad $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} \sim 1/2$.

Las medidas para obtener datos de difracción con una estadística adecuada para el análisis estructural mediante el Método de Rietveld [2], se realizaron con barridos de 2θ entre 10° y 100° con un tamaño de paso de 0.04° y tiempo de conteo de 10 seg.

El método considera dicho perfil del diagrama de difracción como conjunto de “números de cuentas” $y_{i,Obs}$ para cada posición angular $2\theta_i$ ($i=1, \dots, N$).

El método para calcular el número de cuentas depende de una serie de parámetros que se pueden agrupar:

1. Parámetros estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación y factores de temperatura.
2. Parámetros de perfil, instrumentales o dependientes de la muestra.

El método Rietveld evalúa el acuerdo entre el modelo estructural propuesto y la estructura real según los siguientes índices:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum (Y_i(o) - Y_i(c))}{\sum (Y_i(o))}$$

siendo $Y_i(o)$ el número de cuentas observadas en cada punto 2θ y $Y_i(c)$ el número de cuentas calculadas que considera la suma de las contribuciones de las k reflexiones de Bragg y el fondo correspondiente:

$$Y_i(c) = c \sum_k (I_k \Omega_{i,k} + B_i(c))$$

c : factor de escala (constante durante la experiencia)

I_k : Intensidad integrada

$\Omega_{i,k}$: función que describe el perfil de la línea

B_i : término relativo al fondo

$$R_{wp} = 100 \times \frac{\sum \sqrt{W_i (Y_i(o) - Y_i(c))^2}}{\sum \sqrt{W_i Y_i(o)}}$$

W_i : inversa de la variación asociada a la observación i .

$$R_b = 100 \times \frac{\sum (I_{k(o)} - I_{k(c)})}{\sum (I_{k(o)})}$$

El orden de magnitud de los diferentes índices para que haya acuerdo entre los modelos propuesto y real debe cumplir:

$$12 \leq R_p \leq 20; 13 \leq R_{wp} \leq 25; 3 \leq R_b \leq 12$$

Además, el índice de bondad del ajuste, representado por χ debe ser próximo a la unidad.

3.4 Medida de la Susceptibilidad Magnéticas.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo en un magnetómetro SQUID MPMS-XL. En el proceso de medida se emplea una pequeña cantidad de muestra de masa conocida introducida en una cápsula de plástico, que se coloca en el interior de un campo magnético con ayuda de una varilla metálica. El campo magnético requerido es generado por un electroimán, además, en el interior del instrumento existe un depósito de helio líquido que permite el control de la temperatura de trabajo. El electroimán está constituido por un sistema de anillos de material superconductor que se encuentra recorrido por una corriente eléctrica. Esta corriente crea, en las cercanías de la bobina, un campo magnético inducido que varía al introducir la muestra. De este modo se registran las variaciones de potencial en el circuito. Esta información es traducida en una señal analítica interpretable por el usuario.

Las medidas se realizaron en un rango de temperatura entre 2-300 K a un campo aplicado de 1000 Oe.

3.5 Referencias.

- [1] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academia Press, London, UK (1963).
- [2] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65(1969) y *Acta Crystallogr.* **22**, 151(1967).
- [3] R.A. Young, *The Rietveld Method*, IUC-Oxford University Press, Oxford (1995).

4. Resultados

4.1 SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL STUDY OF $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{X}$ (X= Cl, Br) SILLÉN-AURIVILLIUS INTERGROWTHS

Abstract

$\text{Bi}_4\text{W}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_8\text{X}$ oxyhalides were synthesised for X= Cl, Br with orthorhombic unit cell parameters $a = 5.439(4) \text{ \AA}$, $b = 5.468(7) \text{ \AA}$, $c = 14.190(9) \text{ \AA}$ (S.G. Cm2m n° 38) and $a = 5.468(3) \text{ \AA}$, $b = 5.502(5) \text{ \AA}$ and $c = 28.809(9) \text{ \AA}$ (S.G. Ic2m n° 46) respectively. These compounds can be described as a regular intergrowth of the simplest members of Sillén and Aurivillius phases. The structural features of these compounds were determined by means of transmission electron microscopy and associated techniques and powder X-ray diffraction. Electron diffraction shows clearly the structural defects produced by the bromine substitution and high-resolution images reveal the presence of stacking defects as well.

4.1.1 INTRODUCTION

Among the several materials with lamellar structure derived from perovskite, the Aurivillius phases are currently the focus of attention in the development of applications related with their interesting ferroelectric properties with high Curie temperatures [1] such as FRAM (Ferroelectric Random Access Memories) devices, where digital information is stored in the switchable spontaneous polarisation state of the ferroelectric component [2].

The Aurivillius phases with general composition $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, are commonly regarded as $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ layers between 1, 2 or 3 perovskite-type blocks [3,4]. On the other hand, the layered oxyhalides described by Sillén [5] are an interesting family of compounds, whose structure may be described in terms of alternation of $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ layers and n ($n=1, 2$) halogen layers.

Because of the presence of one structural motif in common in both of these families, it seems possible to intergrow them to produce a new family of compounds.

These intergrowths could be described by the general sequence $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$, where n denotes the thickness of the perovskite layers in terms of $\{\text{BO}_6\}$ octahedra and m the number of halide slabs.

The first member of this family ($\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$) was discovered by Aurivillius [6] when studying the system Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , BiOCl . He rewrote the composition as

$[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]^+[\text{Bi}_2\text{NbO}_6]^-$ and related the $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]^+$ block with the $\text{LiBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ structure [7] and the $[\text{Bi}_2\text{NbO}_6]^-$ one with the member of the bismuth titanate family $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ [8].

If this structural correlation is correct an extensive number of intergrowth between the $\text{LiBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ type and the different member of the Aurivillius family should be synthesised. As a result he reported 16 new intergrowths within this family.

A few years later, Ackerman [9] prepared and characterised 16 new phases and the structure of $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ was re-analysed by using single crystal X-ray data, however no physical properties were reported.

Recent works have shown an interesting ferroelectric behaviour in the simplest member $n = 1$ and $m = 1$ of this new family, where the B cation is either Nb^{5+} or Ta^{5+} and $X = \text{Cl}, \text{Br}$ with T_c between 450-765 K [10,11,12]. Therefore, the cationic substitution in the perovskite block and a detailed structural characterisation may yield new ferroelectrics and understanding of the structure-property relationships.

In this contribution we report on the synthesis, structural and microstructural characterisation of two $n = 1$ members (one perovskite block and one halogen layer) where the octahedral site B is occupied by Ti^{4+} and W^{6+} and the halogen X is either Cl or Br (Figure 1).

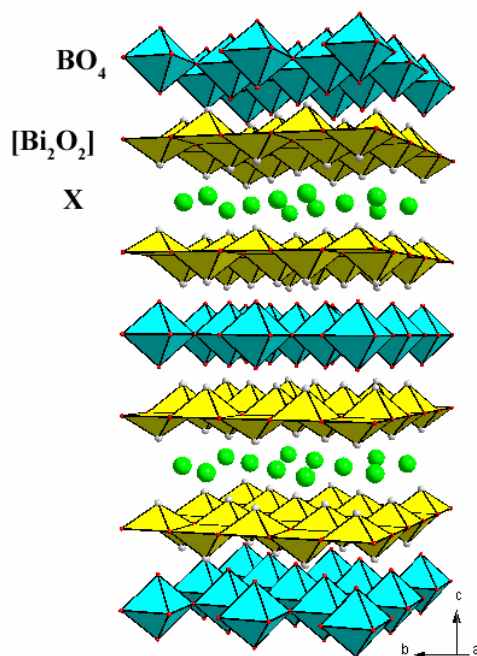


Figure 1. Ideal Structure model of the Sillén-Aurivillius intergrowth $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$ for $n = 1$ and $m = 1$. The stacking along c shows the Aurivillius block with the octahedral sheet (BO_4) sandwiched between the square pyramidal layers (Bi_2O_2) and the Sillén one with a halide monolayer named X.

4.1.2.EXPERIMENTAL METHODS

4.1.2.1 Synthesis

Polycrystalline samples with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$, were prepared by heating the stoichiometric amounts of the oxides Bi_2O_3 (4N), TiO_2 (4N), WO_3 (4N) and oxyhalides BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) at 993 K for 24 h in an evacuated ($P = 10^{-4}$ torr) sealed silica tube, and slowly cooled to room temperature. BiOCl (4N) was commercial, but the synthesis of non-commercial BiOBr was carried out by dissolving Bi_2O_3 in HBr (47%) until saturation and further hydrolysis with hot water [13]. The product was filtered, washed and finally dried at 473 K for 4 days. The purity of the BiOBr was confirmed by X-ray powder diffraction.

4.1.2.2 Characterisation Techniques

XEDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) analysis and the exploration of the reciprocal space by means of selected area electron diffraction (SAED) were performed using a JEOL 2000FX (double tilt: $\pm 45^\circ$) transmission electron microscope (TEM) equipped with a LINK ISIS 300 analyzer. The electron energy loss spectrum (EELS) was acquired with a Philips CM200 FEG TEM equipped with a Gatan Image Filter (GIF) 200. High-resolution electron microscopy (HREM) was performed with a JEOL 4000EX TEM (point resolution: 1.8 Å) and a JEOL 3000F TEM (point resolution: 1.7 Å/ Field Emission Gun). The samples for TEM were prepared by ultrasonic dispersion of the crystals in *n*-butanol and by depositing drops of the dispersion over a holey carbon-coated 3 mm copper grid.

X-ray powder diffraction patterns were recorded on a Siemens D-501 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation $\lambda = 1.5406$ Å) over the angular range 10-100°, with a step scan of 0.04° and a counting time of 10 s for each step. Rietveld full-profile refinement was done with the FULLPROF program [14].

Finally, simulations of the HREM images were performed with the NCEMSS software [15], using the structure data obtained from the Rietveld refinement.

4.1.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.1.3.1 Phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$

The powder X-ray diffraction pattern presented 159 maxima, 148 of them could be assigned to an orthorhombic cell with refined unit cell parameters $a = 5.439(4)$ Å, $b =$

5.468(7) Å and $c = 14.190(9)$ Å using Si (5N) as internal standard. The remaining 11 maxima are weak in intensity and correspond to δ^* -Bi₂O₃ phase [16].

XEDS analyses performed on several microcrystallites with characteristic Sillén-Aurivillius intergrowth diffraction patterns lead to the average composition Bi_{3.96(4)}Ti_{0.4(1)}W_{0.48(7)}Cl_{0.69(9)}. However, the chlorine amount is lower than the nominal. Due to the severe overlapping between the Bi-M_α and Cl-K_α peaks over 2.4-2.6 keV, even the presence of chlorine cannot be asserted from XEDS.

In order to confirm the presence of chlorine an EELS spectrum was taken (Figure 2). The spectrum shows distinctly the chlorine-L_{2,3} absorption edge at 200 eV, titanium-L_{2,3} at 456 eV and the oxygen-K edge at 532 eV. The carbon-K edge at 284 eV is due to the carbon coating of the TEM specimen supporting grid.

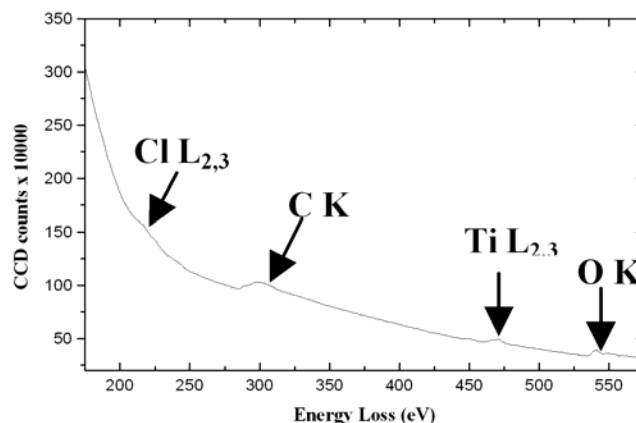


Figure 2. EELS spectrum showing the chlorine L_{2,3} absorption edge at 200 eV.

The SAED patterns along the [010], [001], [1-10] and [10-1] zone axes (Figure 3) reveal an orthorhombic unit cell with the following reticular parameters $a \approx b \approx a_p\sqrt{2} \approx 5.4$ Å and $c \approx 14.1$ Å, which agrees with the refined lattice parameters.

Moreover, the reflection conditions are consistent with the C centering (hkl , $h+k = 2n$). These structural data agree with those reported by Aurivillius for the isostructural compound PbBi₃WO₈Cl [6] with space group Cm2m. Neither extra reflections nor streaking were found, indicating a well-ordered layered structure.

The Rietveld refinement of the structure (Figure 4) was carried out with initial atom positions given for PbBi₃WO₈Cl in reference [6].

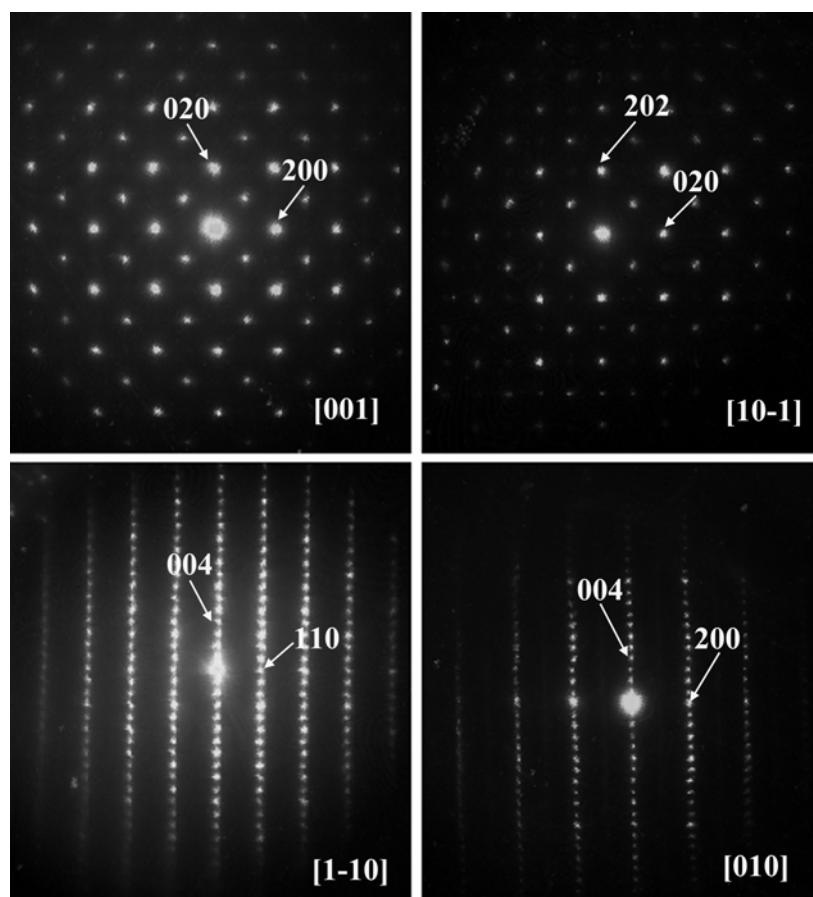


Figure 3. SAED patterns along the zone axes [001], [010], [1-10] and [10-1] for the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ phase.

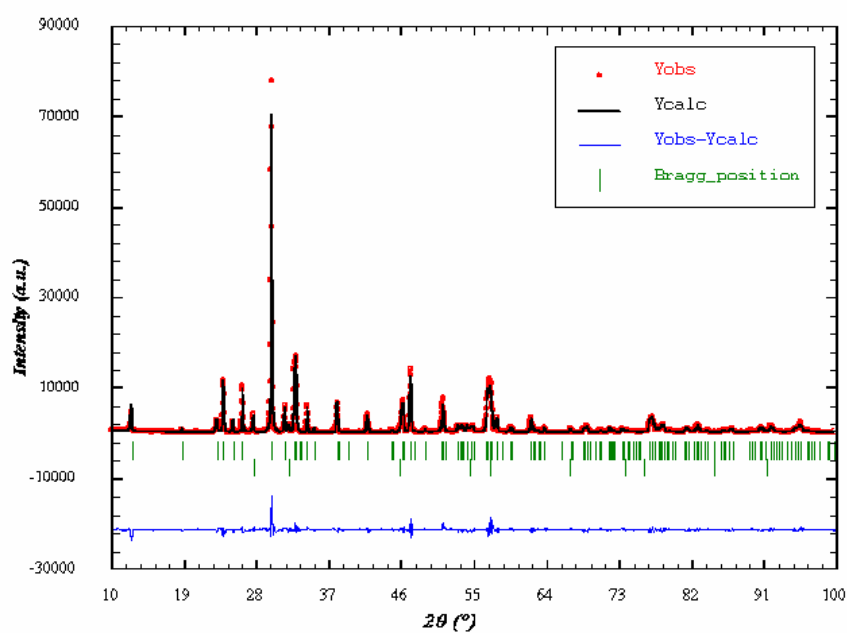


Figure 4. Experimental (circles), calculated and difference (solid lines) powder X-ray diffraction patterns of the phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$. Vertical bars indicate the calculated Bragg angle positions. The second line corresponds to the impurity $\sim\delta^*$ - Bi_2O_3 phase.

To obtain a stable refinement, several constraints were introduced: a) The isotropic atomic displacement parameters (ADPs) of chlorine and oxygen atoms were all fixed at a reasonable value of 0.8 \AA^2 , since the X-ray scattering is strongly dominated by Bi^{+3} , Ti^{+4} and W^{+6} . b) The ADPs of the Ti^{+4} and W^{+6} were considered equivalent. $\delta^* \text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($a = 5.594(7) \text{ \AA}$) detected as impurity from TEM and XRPD data was introduced as secondary phase [16]. The final reliability factors $R_p = 12.9\%$, $R_{wp} = 15.8\%$ and $R_b = 5.97\%$, similar to other Sillén-Aurivillius intergrowth structures [6], were obtained for the parameters shown in Table 1. The moderately high B value of Bi(2) as in $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$ [6] may suggest some disorder in the structure but the SAED and HREM studie invalidate this hypothesis. However, as we can see in the ideal structural model (Figure 1), the Bi_2O_2 layers have asymmetric surroundings with Cl on one side and octahedra $\{\text{BO}_6\}$ on the other. The Bi(2) atoms of the Bi_2O_2 sheets could change their co-ordination to oxygen atoms from 4 to 5 on establishing short contacts to apex oxygen atoms O(1) of neighbouring $\{\text{BO}_6\}$ octahedra (Table 1). Due to this deformation, high isotropic atomic displacement parameters of Bi(2) but not of Bi(1) would be expected as it is shown in Table 1.

Table 1. Refined structural parameters and main interatomic distances for $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ phase

Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n	Distances (\AA)		
Bi(1)	4c	0	-0.008(3)	0.364(7)	0.22(2)	0.5	Bi (1)-O(3)	2.1(1)	x2
Bi(2)	4c	0	0.537(7)	0.179(8)	1.3(1)	0.5	Bi(1)-O(3)	2.2(1)	x2
W	2a	0	-0.002(8)	0	0.1(3)	0.125	Bi(1)-Cl	3.2(4)	x1
Ti	2a	0	-0.002(8)	0	0.1(3)	0.125	Bi(1)-Cl	3.3(2)	x2
Cl	2b	0	0.515(8)	0.5	0.8	0.25	Bi(1)-Cl	3.4(4)	x1
O(1)	4c	0	-0.101(8)	0.118(5)	0.8	0.5	Bi(2)-O(3)	2.6(1)	x2
O(2)	4d	0.199(1)	0.260(7)	0	0.8	0.5	Bi(2)-O(3)	2.4(1)	x2
O(3)	8f	0.230(7)	0.233(9)	0.295(3)	0.8	1	Bi(2)-O(1)	2.1(2)	x1
							W/Ti-O(1)	1.7(9)	x2
Space Group Cm2m							W/Ti-O(2)	1.8(2)	x2
$a = 5.439(4) \text{ \AA}$, $b = 5.468(7) \text{ \AA}$, $c = 14.190(9) \text{ \AA}$							W/Ti-O(2)	2.0(2)	x2
$R_p = 12.9\%$, $R_{wp} = 15.8\%$, $R_b = 5.97\%$									

In order to confirm the degree of ordering of this intergrowth, an HREM study was carried out. An image along the $[1-10]$ zone axis is displayed in Figure 5a, showing a regular stacking along c with periodicity 14.1 \AA corresponding with the c axis. The simulated image inserted in the HREM image, obtained for a defocus value $\Delta f = -600 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 50 \text{ \AA}$ (Figure 5a), was found to be in good agreement with the experimental image. Figure 5b shows an enlargement of the area marked by a black circle in Figure 5a which allows us to correlate the darker blobs with the heavier atoms, Bi and Ti/W, and the lighter grey ones with chlorine. The unit cell along $[1-10]$, using the refined atomic positions from X-ray data, displays the different ions (W/Ti: black, Bi: grey and Cl: dark grey), and arrows indicate their positions over the experimental image.

The electron microscopy results confirm the refined structural model for this Sillén-Aurivillius intergrowth.

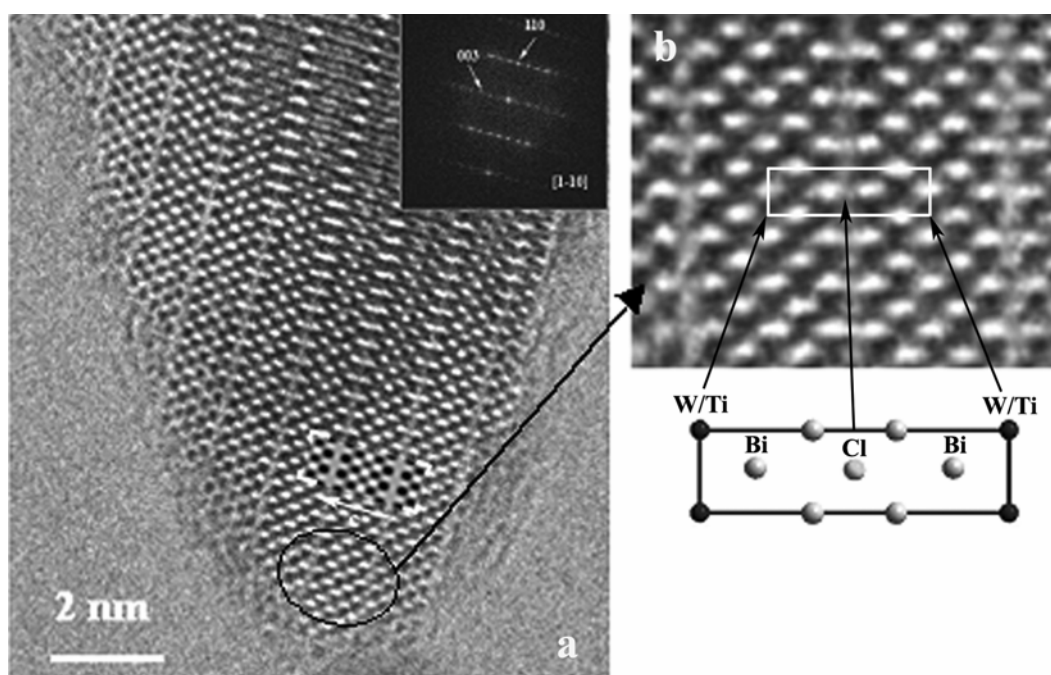


Figure 5. a) Experimental and calculated ($\Delta f = -600 \text{ \AA}$ and $t = 50 \text{ \AA}$) HREM along the $[1-10]$ direction. Fourier transform of this image is shown in the upper right corner. b) Enlarged area of the experimental $[1-10]$ with the superimposed projected cell ($3.8 \text{ \AA} \times 14.1 \text{ \AA}$). Grey dots are correlated to Cl and the dark ones to Bi (grey) and Ti/W (black) projected on the structural model below.

4.1.3.2 Phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$

The powder X-ray diffraction pattern presented 264 peaks, all of them could be assigned to an orthorhombic cell with refined unit cell parameters $a = 5.468(3) \text{ \AA}$, $b = 5.502(5) \text{ \AA}$ and $c = 28.809(9) \text{ \AA}$ using Si (5N) as internal standard, doubling the c axis of the Cl-sample (see Table 2).

The average composition obtained by XEDS microanalysis from nine crystals was $\text{Bi}_{3.82(7)}\text{Ti}_{0.45(9)}\text{W}_{0.53(5)}\text{Br}_{0.8(2)}$. In this case we don't have overlapping between the Bi- M_α and Br-K peaks since the last one appears at 11.9 keV.

SAED experiments (Figure 6) reveal an orthorhombic unit cell with parameters $a \approx b \approx a_p\sqrt{2} \approx 5.4 \text{ \AA}$ and $c \approx 28.8 \text{ \AA}$. Furthermore, the $[010]$ pattern presents reflections according to the condition $10l$: $l=2n+1$ compatible with I centering (hkl , $h+k+l = 2n$) and forbidden for C centering, indicating a change of symmetry when bromine is inserted instead of chlorine in the Sillen's block. The streaking along the $10l$ reflection rows suggests disorder along c , which did not appear in the oxychloride case, and cuts the $[001]$ zone axis at the positions of the forbidden reflections $h00$ and $-h00$: $h=2n+1$. Moreover, in this zone axes the forbidden reflections $0k0$ and $0-k0$: $k=2n+1$ are observed as well but weaker. This kind of pattern reveals the existence of 90° oriented twin domains, as we will discuss using HREM images.

The analysis of the extinction conditions over the $[010]$ and $[-110]$ zone axes is consistent with the orthorhombic space group $\text{Ic}2m$ (n°46) [15].

We have to point out that the space group for this new intergrowth is different than the $\text{P}2_1\text{cn}$ obtained for the isostructural compounds $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ (M: $\text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}$ y X: Cl, Br) [9,10,11], and if we look at the indexed $[1-10]$ SAED pattern for $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ in reference [11] we cannot observe the reflections $11l$: $l = 2n+1$ allowed for $\text{P}2_1\text{cn}$. Therefore, a revision of the space group must be done over these compounds.

For symmetry determination it is very important to analyse the information given by the FOLZ (First Order Laue Zone) since they give three-dimensional information while ZOLZ (Zero Order Laue Zone) only gives information about the projection symmetry.

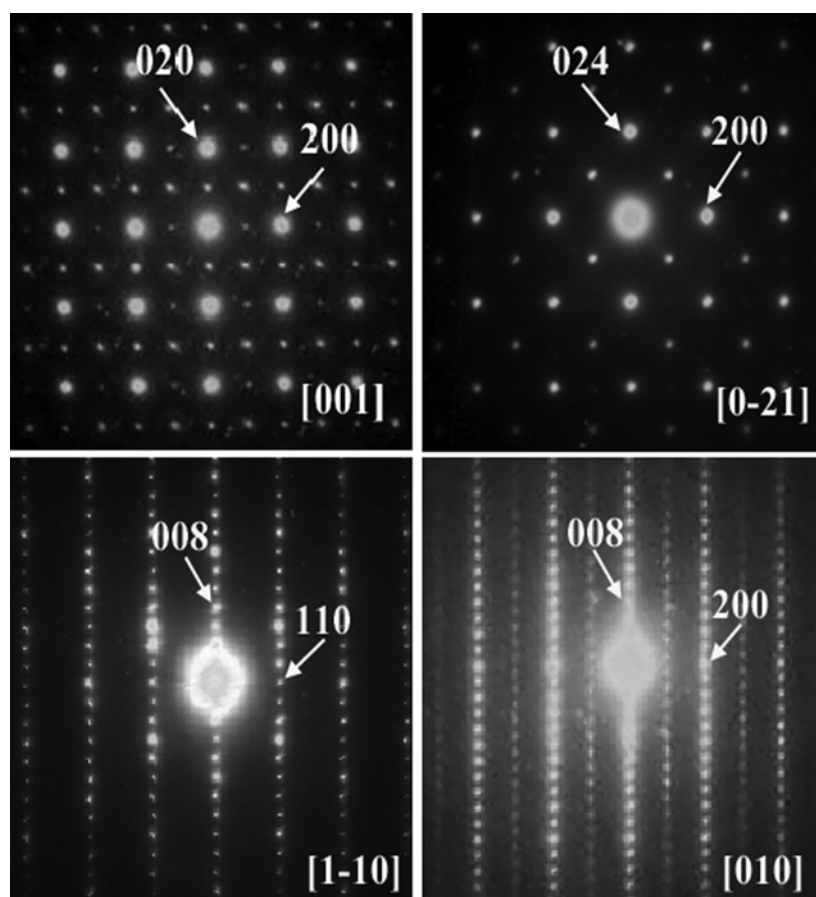


Figure 6. SAED patterns corresponding to the [001], [0-21], [1-10] and [010] zone axes for the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase.

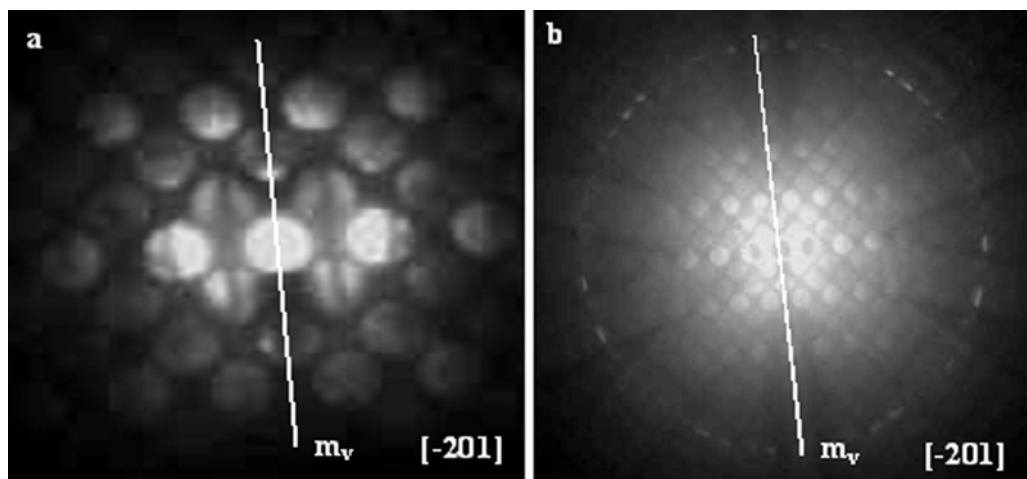


Figure 7. BF (a) and WP (b) CBED patterns taken along the [-201] zone axis of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase.

We can get information about the space group by analysing the symmetries of convergent-beam electron diffraction patterns (CBED) [18]. These symmetries take into account the position and the intensity of the reflections on the ZOLZ and the whole pattern (ZOLZ + FOLZ). In the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase, due to the disorder along c we cannot use the $[001]$ CBED pattern because we don't observe the FOLZ. Then, in order to evaluate the symmetry we select a $[u0w]$ CBED pattern where the FOLZ is well observed.

The point group corresponding to the $\text{Ic}2\text{m}$ is $\text{mm}2$ and according to Buxton et al. [19], a CBED pattern along $[u0w]$, will show the next symmetry:

- Bright field (BF) symmetry (ZOLZ): only a vertical mirror plane, m_v .
- The same symmetry m_v on the whole pattern ($\text{WP} = \text{ZOLZ} + \text{FOLZ}$).

These conditions are in good agreement with the observed BF and WP symmetries along $[-201]$ zone axis (Figure 7). Therefore, SAED and CBED experiments agree with $\text{I}2\text{cm}$ space group.

The electron microscopy results indicate that bromine substitution, larger than chlorine ($r(\text{Cl}^{\text{VI}})^{-1} = 1.81 \text{ \AA}$ and $r(\text{Br}^{\text{VI}})^{-1} = 1.96 \text{ \AA}$) [20], leads to an increase of the crystal parameters as well as space group variation ($\text{Cm}2\text{m} \rightarrow \text{Ic}2\text{m}$) with doubling of the c axis respect to the oxychloride ($14.4 \text{ \AA} \rightarrow 28.8 \text{ \AA}$).

$\text{Ic}2\text{m}$ space group is a class-equivalent ($k2$, 'klassengleich') subgroup in the group $\text{Cm}2\text{m}$ characterized by an index 2. The symmetry reduction while retaining the crystal class requires a doubled axis c .

Therefore, we can obtain the new coordinates for the oxybromide starting with the oxychloride ones (i.e. $\text{Ti } 2a (\text{Cm}2\text{m}) \rightarrow 4a (\text{Ic}2\text{m})$, $\text{Bi}(1) 4c (\text{Cm}2\text{m}) \rightarrow 8c (\text{Ic}2\text{m})$ or $\text{O}(3) 8g \rightarrow \text{two } 8c (\text{Ic}2\text{m})$).

Rietveld refinement of the structure (Figure 8) using the model previously determined was carried out with the same constraints introduced in the oxychloride refinement. With this model $R_p = 17.2 \%$, $R_{wp} = 21.5 \%$ and $R_b = 7.7\%$ values were obtained for the parameters shown in Table 2. The high value of B for $\text{Bi}(2)$ is due to the asymmetric surrounding we have discussed above.

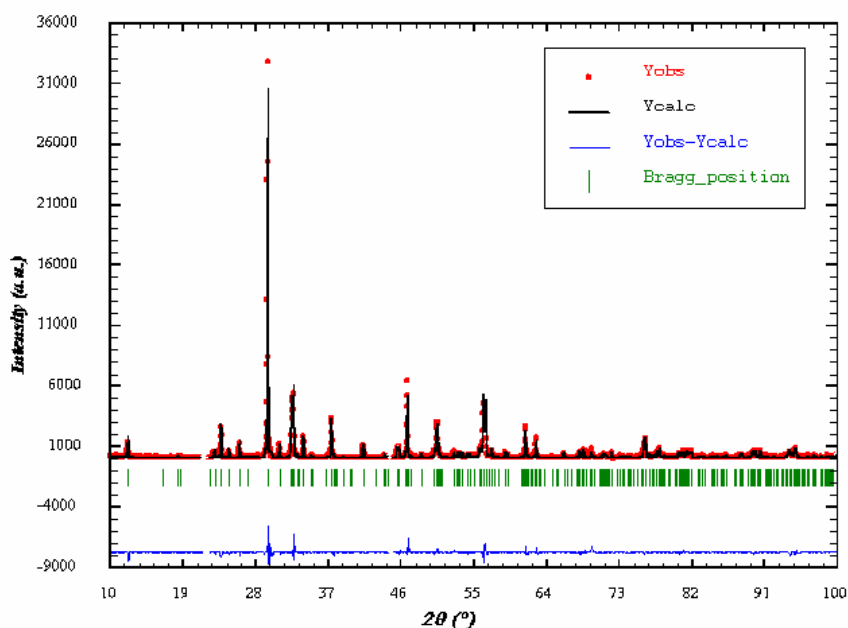


Figure 8. Experimental (circles), calculated and difference (solid lines) powder X-ray diffraction patterns of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase. Vertical bars indicate the calculated Bragg angle positions.

Table 2. Refined structural parameters and main interatomic distances for $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase

Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n	Distances (\AA)		
Bi(1)	8c	0.006(1)	-0.110(6)	0.178(1)	0.17(8)	1	Bi(1)-O(3)	2.29(2)	x1
Bi(2)	8c	-0.006(1)	0.427(7)	0.088(2)	2.0(1)	1	Bi(1)-O(3)	2.44(2)	x1
W	4a	0	-0.107(9)	0	0.5(2)	0.25	Bi(1)-O(4)	2.20(2)	x1
Ti	4a	0	-0.107(9)	0	0.5(2)	0.25	Bi(1)-O(4)	2.13(2)	x1
Br	4b	0	0.394(1)	0.25	0.8	0.5	Bi(1)-Br	3.42(5)	x1
O(1)	8c	0.096(5)	0.790(4)	0.052(5)	0.8	1	Bi(1)-Br	3.46(5)	x1
O(2)	8c	0.251(2)	0.591(1)	0.001(4)	0.8	1	Bi(1)-Br	3.47(1)	x1
O(3)	8c	0.201(1)	0.162(8)	0.130(6)	0.8	1	Bi(1)-Br	3.40(6)	x1
O(4)	8c	0.763(9)	0.615(5)	0.353(5)	0.8	1	Bi(2)-O(3)	2.21(2)	x1
							Bi(2)-O(3)	2.43(2)	x1
							Bi(2)-O(4)	2.33(1)	x1
							Bi(2)-O(4)	2.78(2)	x1
							Bi(2)-O(1)	2.31(3)	x1
							W/Ti-O(1)	1.69(1)	x2
							W/Ti-O(2)	1.74(2)	x2
							W/Ti-O(2)	2.15(3)	x2

Space Group Ic2m

$a = 5.468(3) \text{ \AA}$, $b = 5.502(5) \text{ \AA}$, $c = 28.809(9) \text{ \AA}$

$R_p = 17.2\%$, $R_{wp} = 21.5\%$, $R_b = 7.7\%$

We can explain the doubling of c axis, with respect to the oxychloride, looking at the angles between consecutive octahedra in the Aurivillius layer: 167.1° (Oh^+-Oh^-) and 192.9° (Oh^--Oh^+) along the $[010]$ direction minimising the overall stress produced by the bromine inserted into the Sillen's block. Moreover, the tilting of the consecutive octahedral layers, called Oh_1 (octahedral sequence: $\text{Oh}^--\text{Oh}^+-\text{Oh}^--\dots$) and Oh_2 (octahedral sequence: $\text{Oh}^+-\text{Oh}^--\text{Oh}^+-\dots$), are shifted $[0, \frac{1}{2}, 0]$ and the unit cell is built up by the sequence $\text{Oh}_1-\text{Oh}_2-\text{Oh}_1$.

In order to obtain microstructural information about this new intergrowth as well as the presence of defects, HREM images were taken along $[001]$ and $[010]$ zone axes.

Figure 9 shows the two 90° twin domains along $[001]$. The FFT from those domains presents the forbidden 100 and 010 reflections, therefore these observations should confirm the data previously discussed over the SAED pattern.

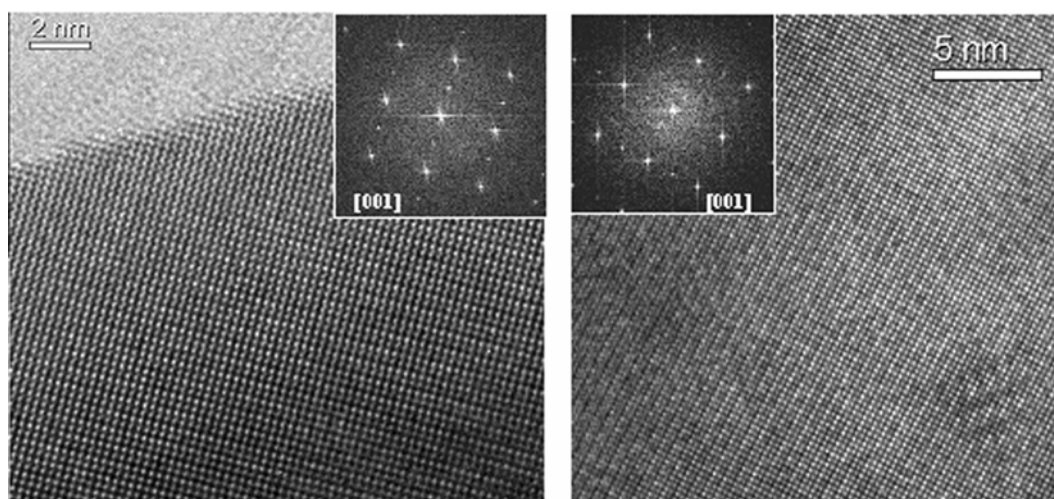


Figure 9. Two 90° single domains $[001]$ recorded on different regions of one twinned crystal.

On the other hand, the HREM recorded along $[010]$ (Figure 10) displays the stacking along c .

The enlarged area inserted in the upper left of the HREM image, shows the good agreement between the experimental image and the simulated one, obtained for a defocus value of $\Delta f = -300 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 20 \text{ \AA}$. The projected unit cell adjacent to the simulation correlates the contrast with the different ions in the intergrowth.

The defects were detected by the presence of intensity streaking of the $10l: l = 2n+1$ diffraction rows on the Fourier transform in the lower left inset of Figure 10.

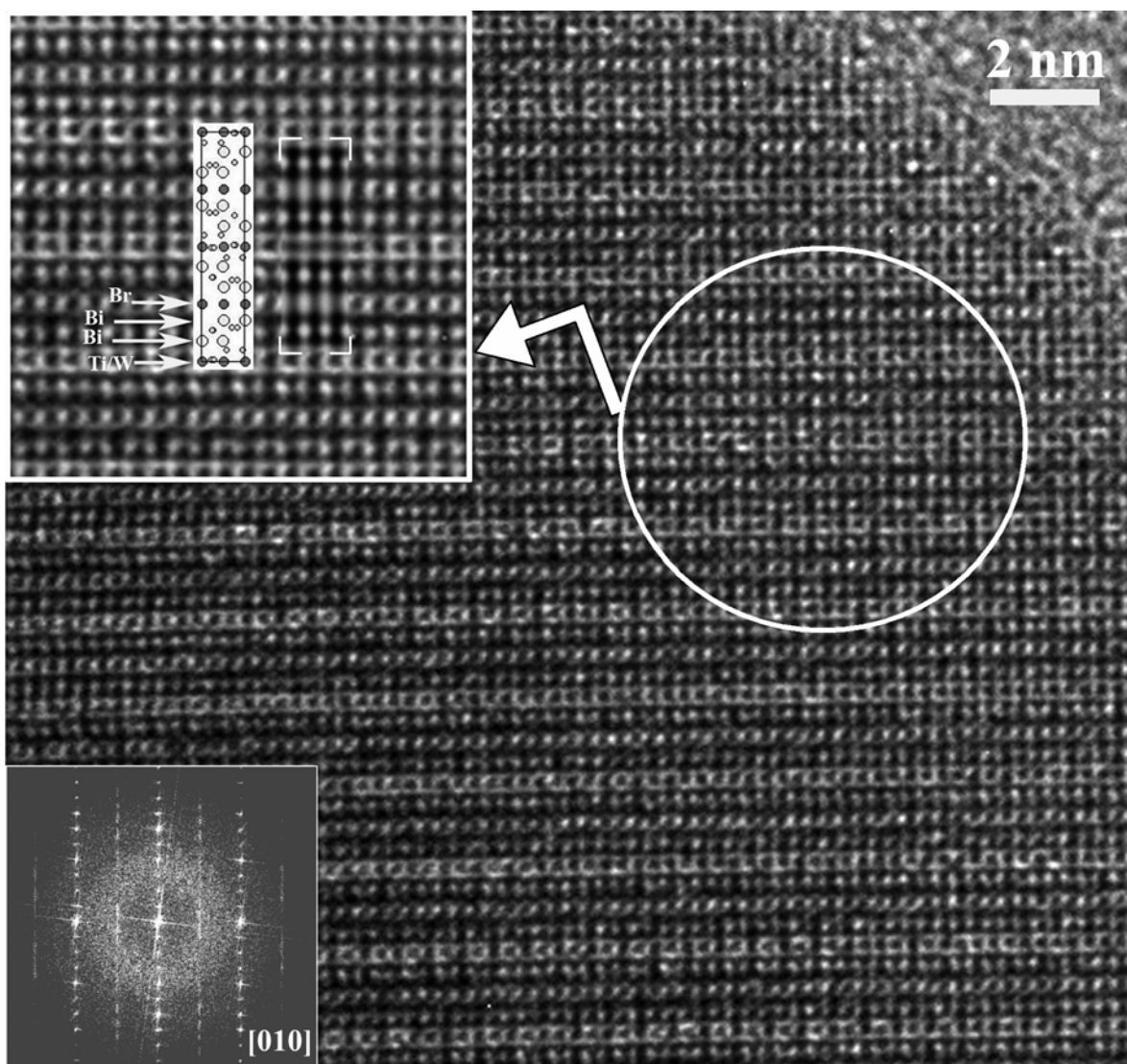


Figure 10. Experimental HREM of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase along $[010]$ zone axis. The upper-left enlarged area shows the good matching between the experimental and the simulated image at $\Delta f = -300 \text{ \AA}$ and $t = 20 \text{ \AA}$. Superimposed is the ideal structure model.

The nature of those defects is showed in Figure 11, where the intergrowth of blocks with spacings corresponding to $\sim 14.4 \text{ \AA}$ ($c/2$), $\sim 28.8 \text{ \AA}$ (c) and $\sim 43.2 \text{ \AA}$ ($c + c/2$) were well observed.

We can explain these observations as stacking sequence defects. A model can be proposed for the formation of these defects, via the $[0, \frac{1}{2}, 0]_{\text{Oh}_2}$ (Oh_2 : octahedral layer) plane shift (Figure 12c). This is one reason why high R-values are obtained from the Rietveld refinement.

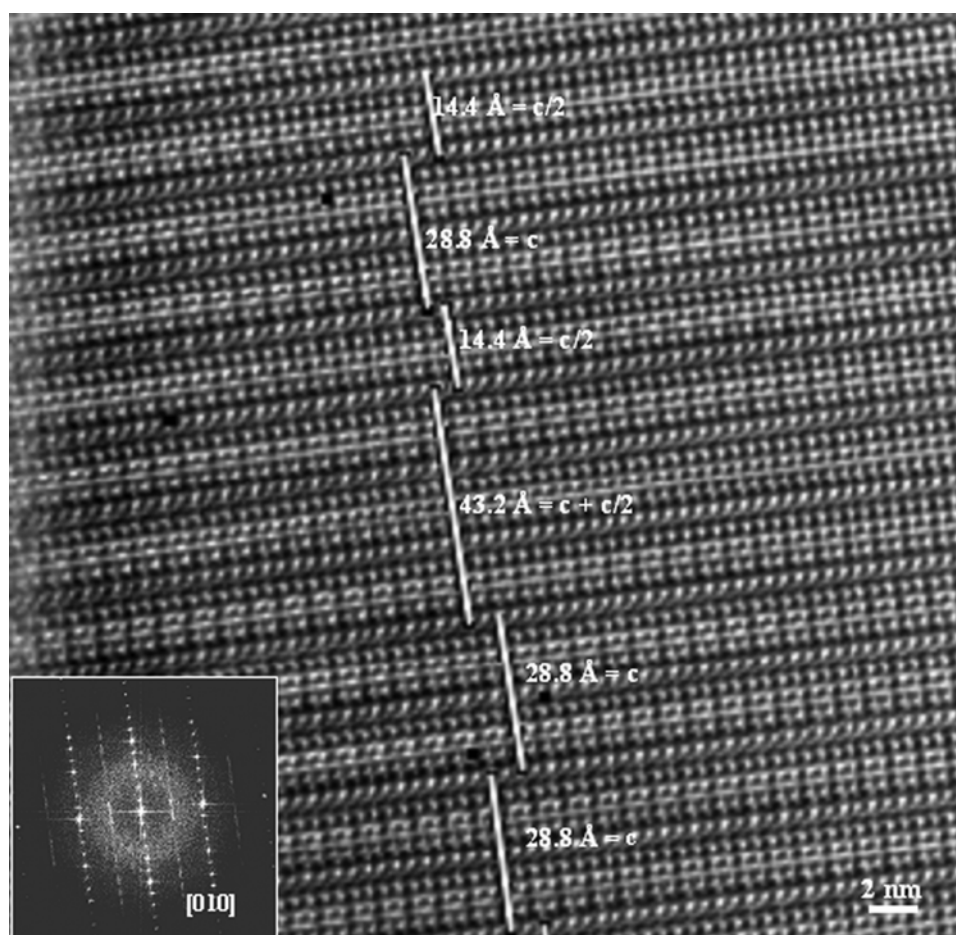


Figure 11. HREM micrograph from a crystal of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ phase taken along $[010]$, where disordered intergrowths of different blocks ($\sim 14.4 \text{ \AA}$ ($c/2$), $\sim 28.8 \text{ \AA}$ (c) and $\sim 43.2 \text{ \AA}$ ($c + c/2$)) are clearly observed. See the SAED pattern in the inset where the streaking along $10l: 1+l = 2n$, confirms the presence of those defects.

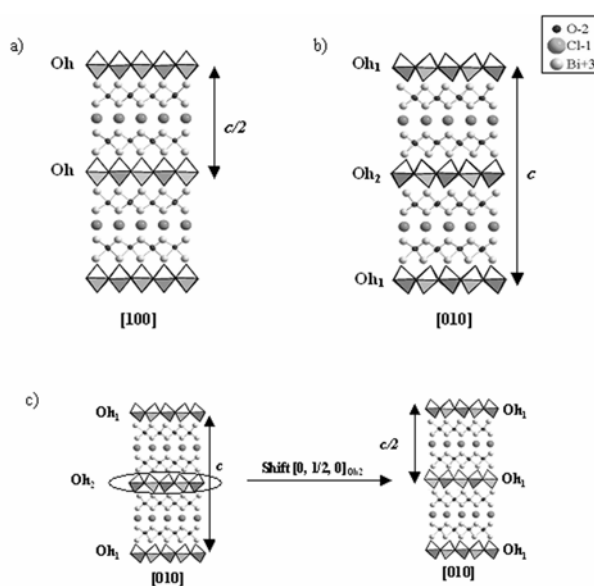


Figure 12. Ideal structure model along a) $[100]$ and b) $[010]$ c) Model proposed for the formation of stacking defects via the $[0, \frac{1}{2}, 0]_{\text{Oh}_2}$ (Oh_2 : octahedral layer) plane shift.

4.1.4 CONCLUSIONS

In this work we have reported the synthesis of two Sillén-Aurivillius $n = 1$ members, where the halide was modified in order to study the structural effects of that substitution over the ideal structure and their symmetry. The structural and microstructural study of these intergrowths, using powder X-ray diffraction and TEM, has shown that the oxychloride exhibits a well-ordered layered structure whereas the bromine substitution introduces stress into the structure, which is minimised by the enlargement of the crystal parameters (with doubling of the c axis), variation of the space group and defects generation (stacking faults). Finally, previous works have shown ferroelectric behaviour in related materials [10,11,12], therefore dielectric measurements of our materials will be taken in the near future.

4.1.5 REFERENCES

- [1] Scott J.F., *Ferroelectrics Review* 1 (1998), 1.
- [2] Scott J.F., *Phys. World* Feb. 1995, 47.
- [3] Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press: Oxford, UK, 1975, p 713.
- [4] Aurivillius B., *Arkiv. Kemi* 1 (1949) 463.
- [5] Wilson A. J. C., *Structure Reports*, Vol 11, Oosthok: Utrech, ND, 1947, p 305.
- [6] Aurivillius B., *Chem. Scr.* 23 (1984)143.
- [7] Sillén L. G., *Diss. Stockholm* (1940).
- [8] Aurivillius B., *Arkiv. Kemi* 5 (1952) 39.
- [9] Ackerman J.F., *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 92.
- [10] Kusainova A.M., Stefanovich S.Y., Dolgikh V.A., Mosunov A.V., Hervoches C.H., Lightfoot P., *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1141.
- [11] Kusainova A.M., Zhou W., Irvine J.T.S., Lightfoot P., *J. Solid State Chem.* 166 (2002) 148.
- [12] Kusainova A.M., Lightfoot P., Zhou W., Stefanovich S.Y., Mosunov A.V., Dolgikh V.A., *Chem. Mater.* 13 (2001) 4731.
- [13] Brauer G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press Inc.: London, UK, 1963, p 624.
- [14] Program Fullprof.2k (Version 1.9c, May 2001, LLB, J. Rodriguez Carvajal).
- [15] Program NCEMSS (X-Window Version 1.8, December 2000, R. Kilaar).

- [16] Gattow G., Schroeder H., Z. Anorg. Allg. Chem. 318 (1962) 176.
- [17] Hahn T., International Tables for Crystallography, Vol. A: Dordrecht, Holland, 1983.
- [18] Tanaka M., Terauchi M., Convergent-Beam Electron Diffraction, JEOL-Maruzen:Tokio,1985.
- [19] Buxton B.F., Eades J.A., Steeds J.W., Rackham G.M., Phil. Trans. Roy. Soc. 281 (1976) 171.
- [20] Shannon R.D., Acta Cryst. A32 (1976) 751.

4.2 NEW $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ SILLÉN-AURIVILLIUS INTERGROWTH: SYNTHESIS AND STRUCTURAL DETERMINATION BY ELECTRON MICROSCOPY (TEM) BEYOND THE POINT RESOLUTION

Abstract

The synthesis and structural characterisation of a new phase with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ is presented. Conventional and analytical transmission electron microscopy are used to determine the composition, unit cell symmetry and space group of the compound, whereas a structural model is deduced by exit wave reconstruction in the transmission electron microscope. This technique allows to reach the instrument information limit of 1.1 Å and to image the (light) oxygen atoms in the presence of heavier atoms (Bi, W, Mn). The average structure is refined from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method yielding an orthorhombic unit cell with lattice parameters $a = 5.467(4)$, $b = 5.466(7)$ and $c = 14.159(3)$, which could be described as a Sillén-Aurivillius intergrowth.

4.2.1 INTRODUCTION

Bismuth- based systems have been extensively studied because of their ability to form new complex intergrowth structures with variable properties. For example, the high T_c superconductivity bismuth phases^{1,2} can be described as an alternation of n slabs of perovskite-like layers with a double $[\text{BiO}]^+$ layer. Related to those structures, the Aurivillius phases with general composition $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, are built up as a regular intergrowth of perovskite slabs $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ and $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ fluorite layers^{3,4}. Despite the structural similarities, superconducting properties have not (yet) been found for the Aurivillius phases, although ferroelectric properties with large spontaneous polarizations⁵ and high Curie temperatures⁶ have been reported.

The complex oxyhalides described by Sillén⁷, form another structural variant of layered compounds containing the $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ structural block. These compounds are built up from single, double or triple halide ion sheets separated by $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layers.

The presence of the $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layer in the Aurivillius phases as well as in the Sillén complex oxyhalides suggests that intergrowth in these structures might yield a number of new phases. In fact, Aurivillius reported a number of intergrowths with general sequence $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$ in which A is a large cation (A: Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}), B a small transition metal (B: Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Ti^{4+} , Al^{3+}) and X a halide (Cl, Br)⁸. In the above sequence, n denotes the thickness of the perovskite layers in terms of $\{\text{BO}_6\}$ octahedra and m the number of halide slabs.

The general formula for the simplest member ($n=1$ and $m=1$) of Sillén-Aurivillius intergrowth can be written as $\text{Bi}_4\text{BO}_8\text{X}$ and hence B must be a pentavalent cation. However, if another lone pair cation like Pb^{2+} with a lower oxidation state substituting for Bi^{+3} is introduced, the B cation must be replaced by a hexavalent one like W^{+6} .

Aurivillius⁸ was the first to synthesise the $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ and $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$ phases. His characterisation indicated to a phase mixture ($c_1=14.5$ Å and $c_2=29.0$ Å) for $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ and a single phase for $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$ ($a \approx b=5.51$ Å; $c=14.35$ Å; space group $\text{Cm}2m$). Ackerman⁹ revised these structures and assigned the orthorhombic space group $P2_1cn$ to the niobium oxychloride $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ ($a \approx b=5.49$ Å and $c=28.75$ Å) and the tetragonal space group P_4 ($a=b=3.84$ Å; $c=14.35$ Å) to $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$. Recently, Kusainova et al.¹⁰ re-analysed the structure of $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ by using neutron diffraction powder data in the same $P2_1cn$ space group ($a=5.44$ Å, $b=5.49$ Å and $c=28.81$ Å). A study of the ferroelectric properties yields a $T_c = 765$ K.

By inserting adequate transition metals in the Aurivillius block, phases with interesting electric and magnetic properties can be obtained. Manganese, for example has attracted great attention because of the colossal magneto resistance (CMR) observed in manganese perovskites^{11,12}. In this work, we present the synthesis as well as the structural characterisation of a new phase with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$.

4.2.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

4.2.2.1 Preparation of the samples

A polycrystalline sample with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$, has been prepared by heating the stoichiometric amounts of the oxides Bi_2O_3 (4N), WO_3 (4N), Mn_2O_3 (4N) and BiOCl (4N) at 993 K for a week in an evacuated ($P = 10^{-4}$ torr) sealed silica tube. The sample is then slowly cooled to room temperature during 24 h.

4.2.2.2 Characterisation of the samples

Samples for transmission electron microscopy (TEM) are prepared by ultrasonic dispersion of the crystals in *n*-butanol. Drops of this dispersion are deposited on a holey carbon-coated copper grid. A JEOL 2000FX equipped with a LINK ISIS 300 analyzer is used for EDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) analysis, microdiffraction and selected area electron diffraction (SAED). The electron energy loss spectra (EELS) are acquired using a Philips CM200 FEG TEM equipped with a Gatan Image Filter (GIF) 200. High-resolution electron microscopy (HREM) is performed using a JEOL 3000F TEM and a Philips CM30

FEG TEM yielding an information limit of 1.1 Å. The exit wave is reconstructed from the focal series using the TrueImage software¹³. HREM images simulations were performed with the NCEMSS software¹⁴.

X-ray powder diffraction patterns are recorded on a Siemens D-501 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation $\lambda = 1.5406$ Å) over the angular range 10-100°, with a step scan of 0.04°. Rietveld full-profile refinement is done with the FULLPROF program¹⁵.

Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline sample between 2 and 300 K, using a Quantum Design SQUID MPMS-X.

4.2.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.2.3.1 Composition analysis and Mn oxidation state determination

EDS analyses performed on several microcrystallites yield an average composition $\text{Bi}_{3.8(2)}\text{Mn}_{0.3(1)}\text{W}_{0.7(7)}\text{Cl}_{0.62(9)}$. The measured chlorine content is lower than the nominal value, which can be explained because of severe overlapping between the Bi- M_{α} and the Cl- K_{α} peak. The chlorine edge is more distinctly present in the EELS spectrum presented in Figure 1, which shows the chlorine- $\text{L}_{2,3}$ absorption edge at 200 eV, manganese- $\text{L}_{2,3}$ at 640 eV and the oxygen-K edge at 532 eV.

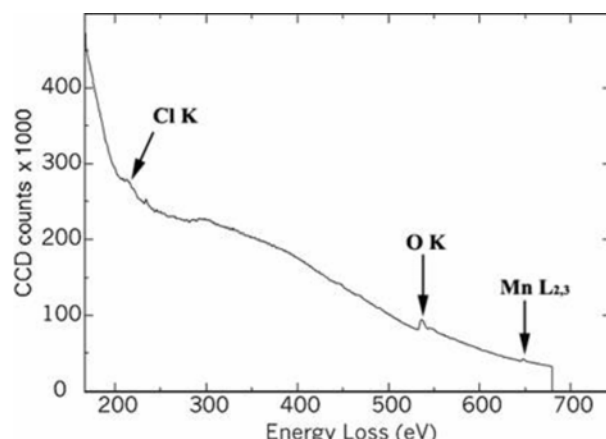


Figure 1. EELS spectrum showing the presence of the different lighter elements (Cl, O) and Mn.

Figure 2 shows the magnetic susceptibility curve, with the $1/\chi$ curve shown as an inset. This curve obeys the Curie-Weiss law between 50 and 300 K and μ_{eff} equal $5.20 \mu_{\text{B}}$. This value is slightly higher than the theoretical one ($4.98 \mu_{\text{B}}$) corresponding to a high spin Mn^{+3} .

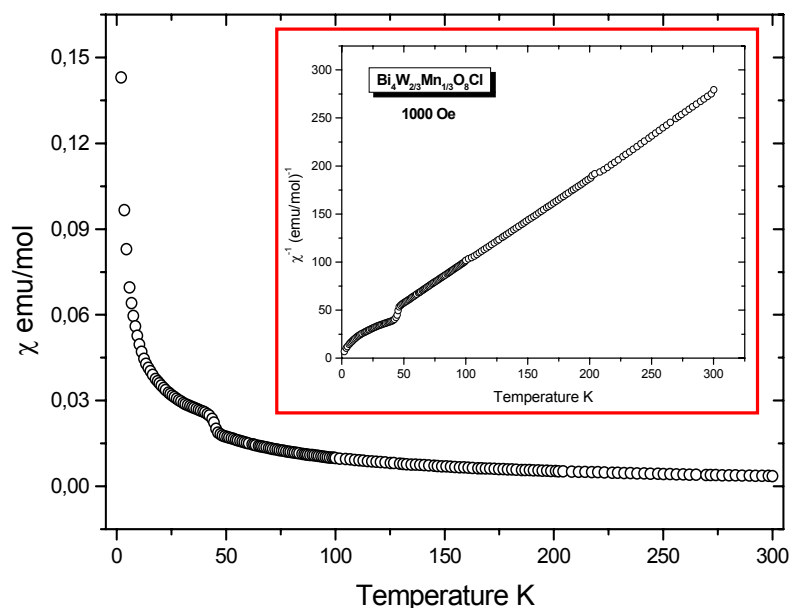


Figure 2. Curve of the magnetic susceptibility vs temperature. The inset shows the $1/\chi$ curve for the sample.

4.2.3.2 Unit cell and symmetry determination

SAED patterns of several crystals show a homogeneous sample with an either tetragonal primitive cell ($a_o = b_o = 3.8 \text{ \AA}$ and $c_o = 14.1 \text{ \AA}$) or a pseudotetragonal centred one ($a \approx b = \sqrt{2} a_o = 5.4 \text{ \AA}$ and $c = 14.1 \text{ \AA}$). In order to distinguish between both, microdiffraction is performed following the method proposed by Morniroli et al¹⁶. It is important to note that in this work, the lattice parameters for the orthorhombic system are chosen such that $c < a < b$ whereas we have chosen the setting bca taking into account the variation in the zone axes notation, e.g. $[001]$ changes to $[010]$ after the application of bca setting.

In the first step the crystal system is determined. The experimental $[010]$ pattern, which displays the highest “net” symmetry, has (2mm) symmetry for the zero order Laue zone (ZOLZ) and 2mm for the whole pattern (ZOLZ + FOLZ) (Figure 3a). According to Table 7 in ref.¹⁶ the crystal system is therefore orthorhombic. In order to determine the Bravais lattice as well as the presence of glide planes, a comparison between experimental and simulated $[001]$ and $[010]$ microdiffraction patterns is made (Figure 3a,b). The $[001]$ contains a “net” mirror $m1$ in the ZOLZ and the FOLZ reflections; the $[010]$ pattern on the other hand exhibits two perpendicular “net” mirrors $m1$ and $m2$ in both the ZOLZ and FOLZ, but the shift between the ZOLZ and the FOLZ reflections parallel to the $m2$ allows to identify a C centering.

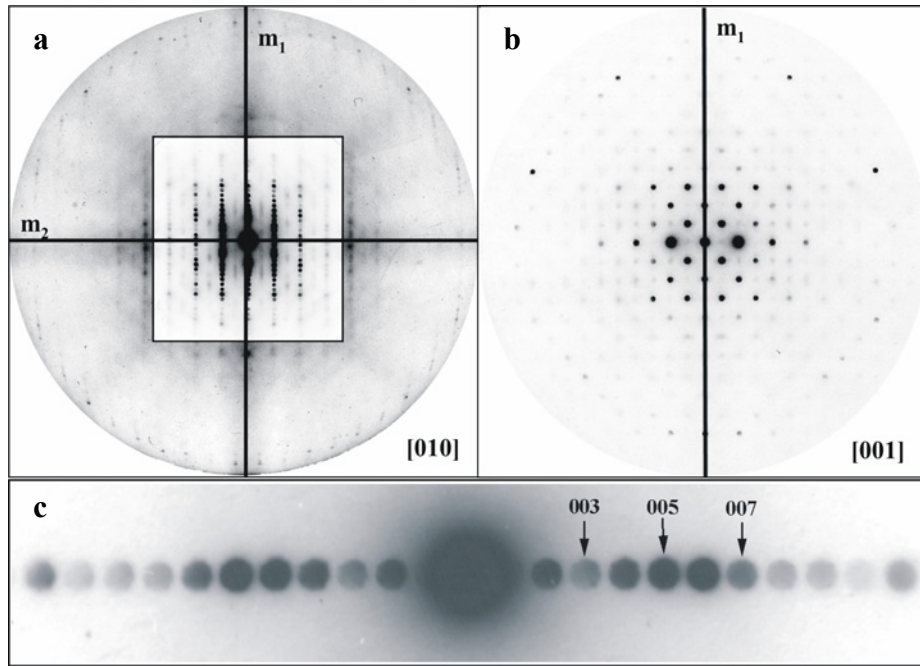


Figure 3. Microdiffraction patterns along a) [010] and b) [001]. c) Enlarged systematic row from [010] showing the $00l$ reflections.

Table 1. “Net” and “Ideal” symmetries as well as the extinction symbols.

$\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$	Symmetries (N = “Net” : I = “Ideal”)			
	b = [010]		c = [001]	
	N	I	N	I
ZOLZ	(2mm)	(2mm)	(m)	(m)
FOLZ	2mm	2mm	m	m
Extinction Symbol	C.-.		C.-.	

According to ¹⁶ this gives the extinction symbols:

C.-. for [010]

C.-. for [001]

Combining these results, we find a partial extinction symbol C.- (Table 1), which is in agreement with two possible space groups: $Cm2m$ and $Cc2m$ ¹⁷. When looking at the magnified central row of the [010] zone (Figure 3c) it is clear to note the presence of $00l$ reflections with $l = 2n+1$. The absence of Gjønnes-Moodie lines in those reflections indicates that they are kinematically allowed. The distinction between both can be made by analysing

the reflections listed in Table 2. In $Cc2m$ the $00l$ reflections with $l = 2n+1$ are forbidden whereas they are allowed in $Cm2m$. Figure 4 shows that $00l$ reflections with $l = 2n+1$ are observed along the $[010]$ and $[1-10]$ zone axes.

Table 2. Reflection conditions for the two possible space groups.

Space Group	Reflection Conditions						
	hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$
$Cm2m$	$h+k=2n$	$k=2n$	$h=2n$	$h+k=2n$	$h=2n$	$k=2n$	-
$Cc2m$	$h+k=2n$	$k,l=2n$	$h=2n$	$h+k=2n$	$h=2n$	$k=2n$	$l=2n$

$Cm2m$ is therefore identified as the correct space group for $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$, which is isostructural with $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Cl}$ ¹⁸ and lattice parameters $a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$ and $c = 14.1 \text{ \AA}$.

SAED patterns along the main zone axes reveal a well ordered phase. Only the presence of a weak streaking along $[10l]$ in the $[010]$ zone axis (Figure 4, indicated by arrows) indicates some defects or extra ordering.

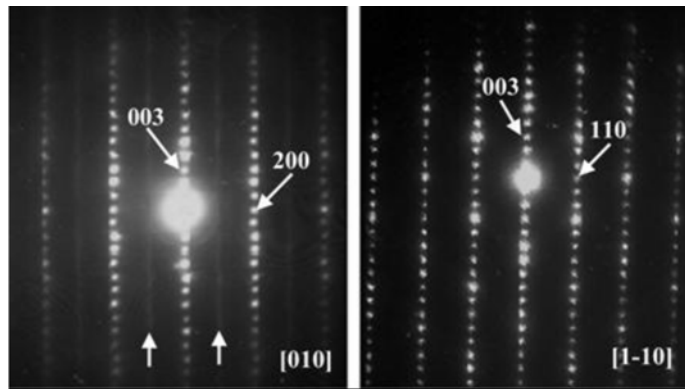


Figure 4. SAED patterns of $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ along the $[010]$ and $[1-10]$ zone axes.

4.2.3.3 Structure model determination by exit-wave reconstruction

Although HREM is considered as the standard technique to image the atomic structure of materials, interpretation is not always straightforward because of aberrations of the electromagnetic lens system. The information, which can be obtained by qualitative HREM is therefore limited by the Scherzer point-resolution, but for a coherent electron source (field emission gun) the information limit of the microscope is beyond this point-resolution. The information limit can be reached by correcting the phase changes due to the spherical aberration (C_s) of the objective lens. This can be done using exit wave reconstruction¹⁹, holography²⁰ or by using C_s correctors²¹. Exit wave reconstruction uses a set of images, taken

from the same area but for different defocus values of the objective lens. The idea is to invert the image formation process so that lens aberrations can be eliminated and a better resolution is obtained. A great advantage of this inversion is that the amplitude as well as the phase of the exit wave (which is the electron wave when leaving the specimen) is reconstructed. Since the light atom columns are revealed in the phase of the exit wave²², we are able to image the light oxygen atoms in the presence of heavy Bi, W and Mn atoms. In this manner, we directly obtain the projected coordinates, which allows us to build a structural model, assuming the *Cm2m* space group.

A focal series of 20 images with an equidistant focal decrease is recorded along the [1-10] zone axis using a slow-scan CCD camera. After reconstruction, using the TrueImage software, and correction for the aberrations, the complex exit wave is retrieved and split into amplitude and phase.

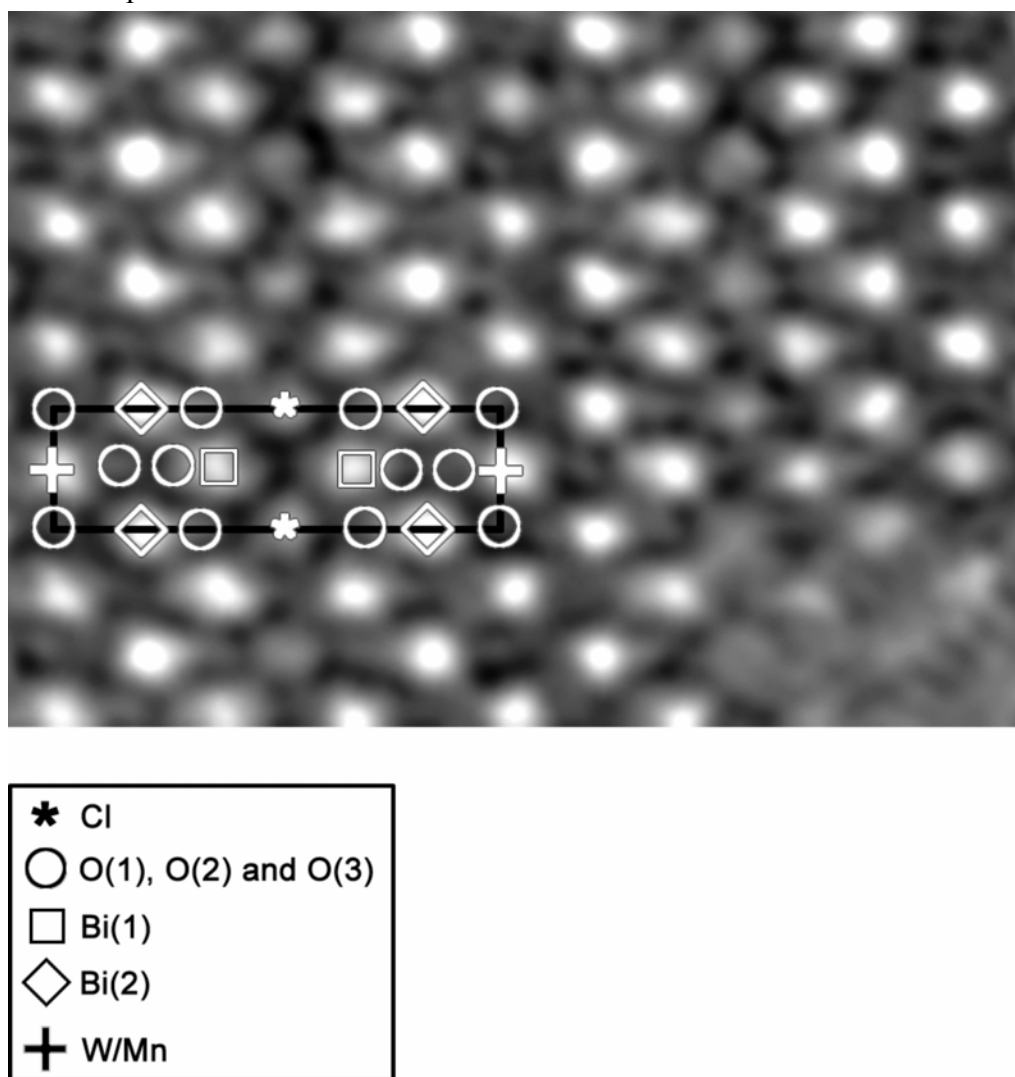


Figure 5. Phase of the reconstructed exit wave along [1-10]. The bright dots correspond to the projected position of the different atoms.

Figure 5 shows the phase of the reconstructed exit wave with the atom positions corresponding to the bright dots; the projected unit cell is outlined. The projected coordinates are directly measured from the phase image and the results are listed together with the ideal positions deduced for the $Cm2m$ space group in Table 3.

The phase image clearly shows the projected octahedra $\{WO_6\}/\{MnO_6\}$ but it should be noted that also the oxygen atoms are revealed; they are indicated in Figure 5. We have fixed the W/Mn position in the origin (0,0,0) corresponding to the Wyckoff site 2a. If we assume a model based on a Sillén-Aurivillius intergrowth, the octahedral layer from the Aurivillius block presents eight oxygens in two non equivalent positions: four in the apex (called O(1)) and four in the equatorial plane (called O(2)). From the reconstructed phase we can easily measure the projected positions for both, which correspond to 4c and 4d positions respectively in an ideal model.

Two types of bismuth, i.e. Bi(1) and Bi(2) can be distinguished in the image. Next to Bi(2) we can still observe the smaller dots corresponding to the O(3) oxygen which form the basal square plane of alternate square pyramids with Bi(1) and Bi(2) in the apex. Around Bi(1) we can also observe an extension of the blobs corresponding to the O(3) atoms. Since the projected distance Bi(1)-O(3) is equal to 0.97 Å, which is below the information limit, it is not possible to observe Bi(1) and O(3) separately. The measured coordinate for O(3) is only in agreement with the site symmetry 8f for the $Cm2m$ space group.

Table 3. Measured and determined coordinates from the ESW-phase image along [1-10]

Atom	Coordinates measured in the phase image			Coordinates determined in the space group $Cm2m$		
	$\sqrt{(x^2+y^2)}$	z	Site	x	y	z
Bi(1)	0	0.35	4c	0	0	0.35
Bi(2)	0.5	0.18	4c	0	0.5	0.18
W	0	0	2a	0	0	0
Mn	0	0	2a	0	0	0
Cl	0.5	0.5	2b	0	0.5	0.5
O(1)	0	0.12	4c	0	0	0.12
O(2)	0.31	0	4d	0.22	0.22	0
O(3)	0.31	0.31	8f	0.22	0.22	0.31

Finally, the chlorine atom was located in a 2b site according to the coordinates measured in the image. A determination of a more accurate fit of the coordinates is being performed using statistical estimation of the oxygen positions²³.

Figure 6 displays a HREM image recorded along the [010] zone, with an enlarged (filtered) area presented as an inset on the right. This inset also shows a simulated part, which was calculated starting from the structural model obtained by exit wave reconstruction (defocus value $\Delta f = -300$ Å, sample thickness = 30 Å).

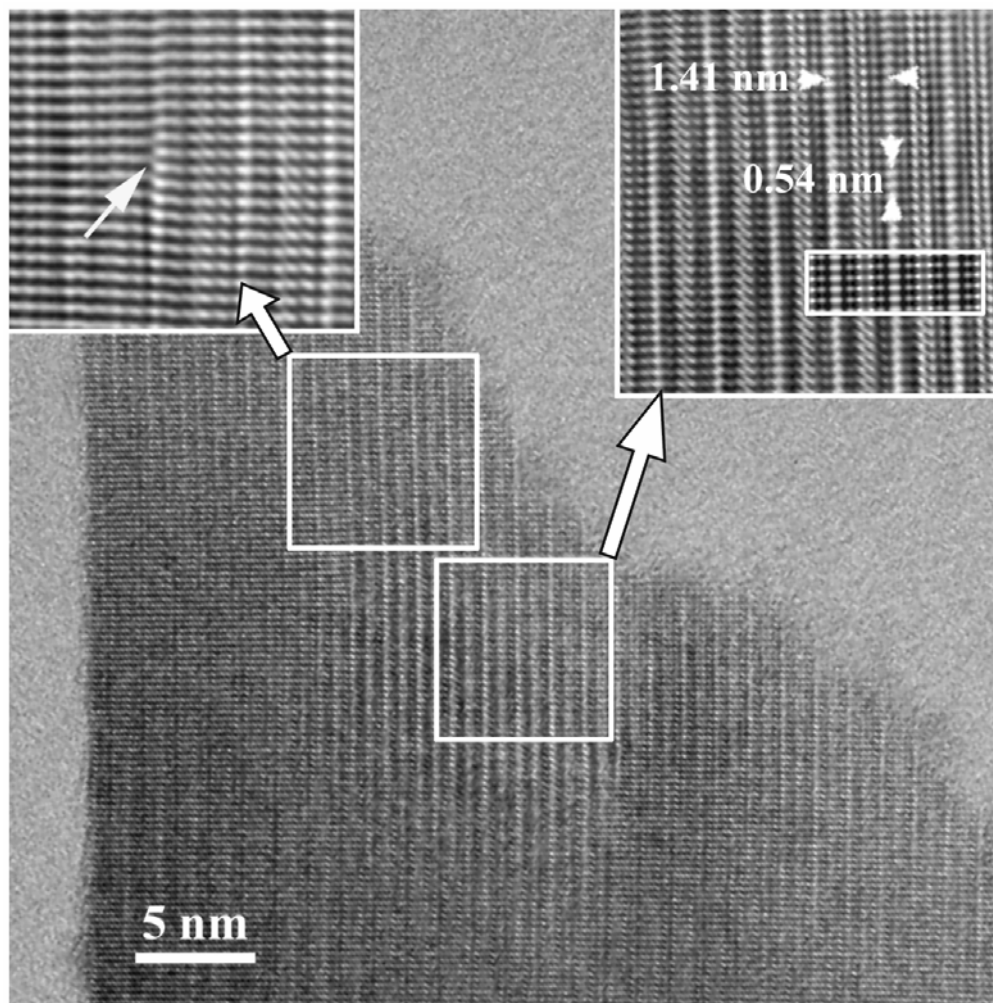


Figure 6. Experimental [010] HREM image. The upper-right enlarged area is a filtered image and shows a good matching between the experimental and the simulated image ($\Delta f = -300$ Å; $t = 30$ Å). The filtered image on the left shows the presence of a dislocation marked by an arrow.

Obviously, a good fit between the experimental image and the simulated one is found. Here, the cation positions correspond to the dark dots. The only defects observed in the HREM images are dislocations; one of them is marked with an arrow in the filtered image shown as an inset on the left

4.2.3.4.Average Structure: Powder X-ray diffraction refinement

Once the unit cell, the space group and the structural model are determined from electron microscopy data, the refinement of the average structure is carried out by X-ray powder diffraction.

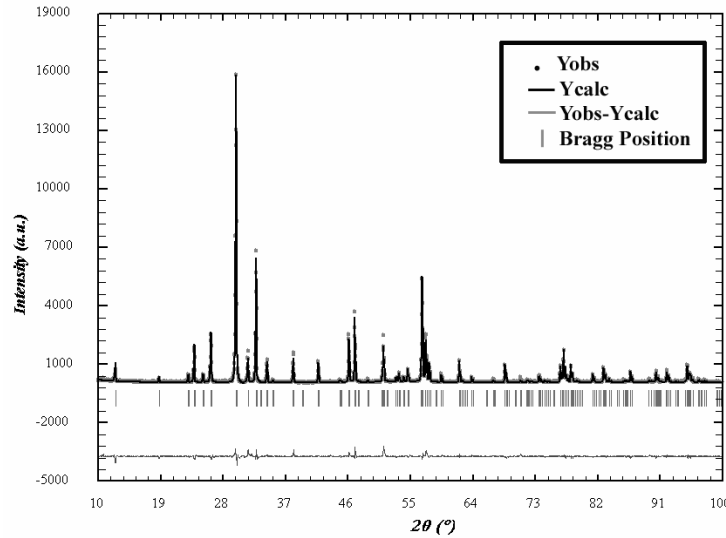


Figure 7. Experimental (circles), calculated and difference (solid lines) powder X-ray diffraction patterns of the $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ phase. Vertical bars indicate the calculated Bragg angle positions.

The Rietveld refinement of $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ (Figure 7) is performed using the structural data obtained from the phase of the reconstructed exit wave (see Table 3).

Table 4. Refined structural parameters and main interatomic distances for $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ phase

Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n	Distances (\AA)		
Bi(1)	4c	0	0.004(8)	0.364(5)	0.33(6)	0.5	Bi(1)-O(3)	2.14(7)	x2
Bi(2)	4c	0	0.528(8)	0.181(2)	1.6(1)	0.5	Bi(1)-O(3)	2.17(7)	x2
W	2a	0	0.013(1)	0	0.3(1)	0.1666	Bi(1)-Cl	3.26(6)	x1
Mn	2a	0	0.013(1)	0	0.3(1)	0.0833	Bi(1)-Cl	3.34(1)	x2
Cl	2b	0	0.521(7)	0.5	0.8	0.25	Bi(1)-Cl	3.41(3)	x1
O(1)	4c	0	-0.083(7)	0.117(1)	0.8	0.5	Bi(2)-O(3)	2.51(6)	x2
O(2)	4d	0.188(1)	0.289(4)	0	0.8	0.5	Bi(2)-O(3)	2.54(6)	x2
O(3)	8f	0.233(1)	0.266(6)	0.296(1)	0.8	1	Bi(2)-O(1)	2.31(6)	x1
							WMn-O(1)	1.74(3)	x2
							WMn-O(2)	1.82 (7)	x2
							WMn-O(2)	2.09(9)	x2
Space Group $Cm2m$									
$a = 5.467(4) \text{ \AA}$, $b = 5.466(7) \text{ \AA}$, $c = 14.159(3) \text{ \AA}$									
$R_p = 12.9\%$, $R_{wp} = 16.1\%$, $R_b = 5.87\%$									

Due to the stronger X-ray scattering of Bi^{3+} , Mn^{+3} and W^{+6} the isotropic atomic displacement parameters (ADPs) of chlorine and oxygen atoms are all fixed at a reasonable value of 0.8 \AA^2 . Table 4 summarizes the refined structural parameters; the R factors of weighted pattern (R_{wp}), pattern (R_{p}) and Bragg (R_{B}) converge to 16.1%, 12.9% and 5.87% respectively. These values agree with those obtained in other Aurivillius^{24,25} and Sillén-Aurivillius⁸ phases. It is worth mentioning that the high B value obtained for Bi(2) in the refinement agrees with our previous work on the isostructural $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Cl}$ compound¹⁸.

This high value is due to an asymmetric surrounding around the Bi_2O_2 layer, Bi(1) is close to the Cl sheet whereas Bi(2) is much closer to the $\{\text{BO}_6\}$ octahedral layer and can establish short contacts to the apex oxygen atoms O(1) (see Table 4) changing its coordination from 4 to 5, as we can see in the structural model built for the new Sillén-Aurivillius intergrowth (Figure 8). This hypothesis is confirmed by the phase of the exit wave in which we can clearly see the interactions between Bi(2) and O(1) (Figure 5).

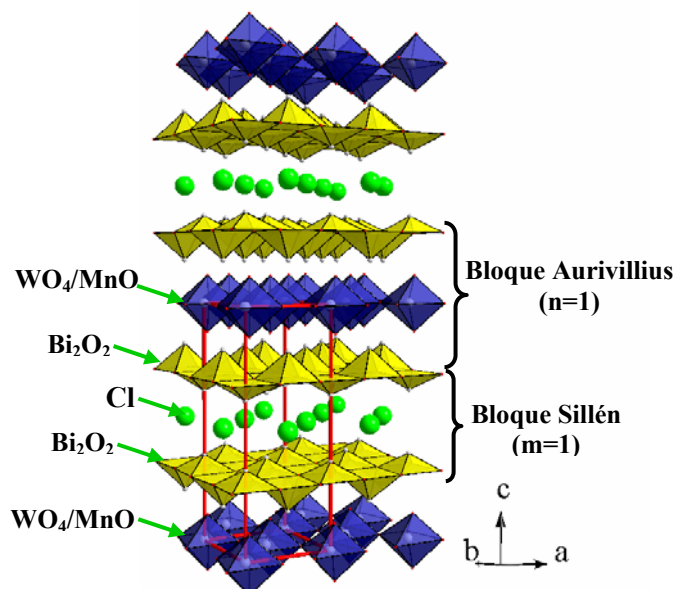


Figure 8. Structure model of the Sillén-Aurivillius intergrowth $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$ for $n = 1$ and $m = 1$. The stacking along c shows the Aurivillius block with the octahedral sheet (WO_4/MnO_4) sandwiched between the square pyramidal layers (Bi_2O_2) and the Sillén one with a chlorine (Cl) monolayer. Unit cell is marked by continuous line.

4.2.4 CONCLUSIONS

A new phase with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ is synthesised. The composition and homogeneity of the sample is determined by EDS and EELS, whereas the oxidation state of Mn^{+3} is confirmed by magnetic susceptibility measurements.

The unit cell symmetry and the space group are determined from microdiffraction and SAED experiments yielding an orthorhombic unit cell ($a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$ and $c = 14.1 \text{ \AA}$) with space group $Cm2m$. A direct structural model is reconstructed from a focal series of HREM images along the $[1-10]$ zone axis. From the phase of the reconstructed exit-wave the projected coordinates can be directly measured. This model is used as input for a Rietveld refinement of the powder X-ray diffraction data.

4.2.5.REFERENCES

- (1) Yee, K.A.; Albright, T.A.; Jung, D.; Whangbo, M.H. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 789.
- (2) Withers, R.L.; Thompson, J.G.; Wallenberg, L.R.; Fitzgerald, J.D.; Anderson, J.S.; Hyde, B.G. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 6067.
- (3) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press: Oxford, UK, 1975.
- (4) Aurivillius, B. *Arkiv. Kemi* **1949**, *1*, 463.
- (5) Scott, J.F. *Ferroelectrics Review* **1998**, *1*, 1.
- (6) Scott, J.F. *Phys. World* **1995**, 47.
- (7) Wilson, A. J. C. *Structure Reports*, Vol 11, Oosthok: Utrech, ND, 1947.
- (8) Aurivillius, B. *Chem. Scr.* **1984**, *23*, 143.
- (9) Ackerman, J.F. *J. Solid State Chem.* **1986**, *62*, 92.
- (10) Kusainova, A.M.; Stefanovich, S.Y.; Dolgikh, V.A.; Mosunov, A.V.; Hervoches, C.H.; Lightfoot, P. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1141.
- (11) Rao, C.N.; Raveau, B. *Colossal Magnetoresistence, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific, Singapore, 1998.
- (12) Ramirez, A.P. *J. Phys. Condes. Matter.* **1997**, *9*, 8171.
- (13) Program TrueImage: Focal-series reconstruction package (Version 1.0.2, 2003, FEI company)
- (14) Program NCEMSS (X-Window Version 1.8, December 2000, R. Kilaar).
- (15) Program Fullprof.2k (Version 1.9c, May 2001, LLB, J. Rodriguez Carvajal).
- (16) Morniroli, J.P.; Steeds, J.W. *Ultramicroscopy* **1992**, *45*, 219.
- (17) Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Vol. A*: Dordrecht, Holland, 1983.

- (18) Ávila-Brande, D.; Gómez-Herrero, A.; Landa-Cánovas, A.R.; Otero-Díaz, L.C. *Solid State Sci.* **2005**, 7, 486.
- (19) Coene, W.M.J.; Thust, A.; Op de Beek, M.; Van Dyck, D. *Ultramicroscopy* **1996**, 64, 109.
- (20) Lichte, H. *Ultramicroscopy* **1991**, 38, 13.
- (21) Haider, M.; Braunshausen, G.; Schwan, E. *Optik* **1995**, 99, 167.
- (22) Van Dyck, D.; Lichte, H.; Van der Mast, K. D. *Ultramicroscopy* **1996**, 64, 1.
- (23) Van Aert, S.; Bals, S.; Van Dyck, D.; Van Tendeloo, G.; Ávila-Brande, D, *abstract for the International conference on phase retrieval and coherent scattering*, Porquerolles, 15-17 June 2005
- (24) Yu, W.J.; Kim, Y.I.; Ha, D.H.; Lee, J.H.; Park, Y.K.; Seong, S.; Hur, N.H. *Solid State Comm.* **1999**, 111, 705.
- (25) Yang, L.Y.; Qiu, L.; Harrison, W.T.A.; Christoffersen, R.; Jacobson, A.J. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 243.

4.3 ORDER, DISORDER AND OXYGEN VACANCIES IN $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]$ $[\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta}]_n$ ($n=1-4$)

Abstract

During the synthesis of the compound with nominal composition $\text{Bi}_4\text{W}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{O}_{7.8}\text{Cl}$, it was produced a new family of compounds which can be described as ordered intergrowth of one Sillén block $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]$ and n oxygen deficient blocks $[\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta}]_n$ with $\delta = 0.1$.

Transmission electron microscopy and associated techniques were used to determine the composition, unit cell symmetry and space group of the main phase corresponding to the $n = 1$ member $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$. Structural models for both compounds $n = 1$ y $n = 2$ were deduced by exit wave reconstruction in a crystal where these phases were intergrown.

The existence of the highest members $n = 3, 4$ was confirmed by HREM in several crystallites where we have found the compounds with $n = 1-4$ as disordered intergrowths. Moreover, some crystals with cationic ordering in the octahedral layer were also found.

The average structure of the main phase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ was refined from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method yielding a tetragonal unit cell with lattice parameters $a = 3.845(9) \text{ \AA}$, $c = 14.188(7) \text{ \AA}$ (S.G. $P4/mmm$ n° 123) which could be described as a Sillén-Aurivillius oxygen deficient intergrowth.

4.3.1 INTRODUCTION

The layered bismuth oxides with general formula $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ were first described by Aurivillius [1] and are structurally related to Ruddlesden-Popper [2] and Dion-Jacobsen [3] phases. Their structure is composed of $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sheets, where the oxygens form the basal square plane of chessboard like pattern square pyramids with Bi in the apex pointing above and below the layer, interleaved with perovskite layers $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}]^{2-}$ (n denotes the octahedral thickness). Up to now, compounds with $n = 1-5$ have been synthesized, e.g. Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$[4,5,6]. These layered two-dimensional perovskites have attracted much attention due to their interesting ferroelectric properties with high Curie temperatures in the development of technological such as FRAM devices [7]. Besides, the new phases of Bi-based high-temperature superconductors closely related to Aurivillius family [8] enhanced the research devoted to find new superconductors structurally related to these phases.

The oxygen deficient compounds with Aurivillius related structures have led to intense research after the ion conducting properties were determined for $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ phase

[9]. This compound presents three phase transitions $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$, showing the γ polymorph the largest ionic conductivity [10]. In this sense many synthetic efforts have been carried out mainly devoted to stabilize the γ -phase by isomorphic substitution of V or Bi. As result, many different compounds generally called BIMEVOX ($\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{11}$ $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+} \dots$) have been characterized, and their ionic conductivity properties have been analysed [11,12,13].

The bismuth oxyhalides, prepared by Sillén, consist of alternating $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sheets, described above, and m (1, 2 or rarely 3) halogen layers [14].

Because of the similarities in structure (the presence of $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ unit) the intergrowth of Aurivillius and Sillén phases is easily appreciated [15]. The general formula of this intergrowth can be written as $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$, where n denotes the thickness of the perovskite layers in terms of BO_6 octahedra and m the number of halogen (X: Cl, Br) slabs. To date, several compounds within this family have been synthesized, e.g. $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [16,17,18], $\text{Bi}_5\text{PbTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ [19].... The ideal space group of those compounds is $P4/mmm$, although refinements carried out mainly by means of neutron diffraction have shown lower symmetries leading to orthorhombic space groups. On the other hand, the study of the symmetry, the local structure and the presence of defects using transmission electron microscopy and associated techniques has been performed recently over the series of compounds $\text{Bi}_4\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{W}^{+6}, \text{M}' = \text{Ti}^{+4}, \text{Mn}^{+3}$ y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [20,21].

Taking into account these results, the intergrowth between the Sillén and the oxygen deficient compounds (BIMEVOX) could be possible and a large number of compounds with interesting properties could be synthesized.

In this sense the deal of this work have been the synthesis, structure determination and microstructural characterization of the first Sillén-BIMEVOX intergrowth with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{7.8}\text{Cl}$.

4.3.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

4.3.2.1 Preparation of the samples

A polycrystalline sample with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{7.8}\text{Cl}$, has been prepared by heating the stoichiometric amounts of the oxides Bi_2O_3 (4N), WO_3 (4N), CuO (4N) and BiOCl (4N) at 993 K in air during 48h and quenching to room temperature.

4.3.2.2 Characterisation of the samples

Samples for transmission electron microscopy (TEM) are prepared by ultrasonic dispersion of the powder in *n*-butanol. Drops of this dispersion are deposited on a holey carbon-coated copper grid. A JEOL 2000FX equipped with a LINK ISIS 300 analyzer is used for XEDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) analysis, microdiffraction and selected area electron diffraction (SAED). The electron energy loss spectra (EELS) are acquired using a Philips CM200 FEG TEM equipped with a Gatan Image Filter (GIF) 200 with 0.95 eV energy resolution. High-resolution electron microscopy (HREM) is performed using a JEOL 3000F TEM yielding an information limit of 1.1 Å. The exit wave is reconstructed from the focal series using the IWFR software [22]. HREM images simulations were performed with the NCEMSS software [23].

X-ray powder diffraction patterns are recorded on a Siemens D-501 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation $\lambda = 1.5406$ Å) over the angular range 10-100°, with a step scan of 0.04°. Rietveld full-profile refinement was done with the FULLPROF program [24].

Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline sample between 2 and 300 K, using a Quantum Design SQUID MPMS-X.

4.3.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.3.3.1 Composition analysis and Cu oxidation state determination

The semiquantitative XEDS analysis of the composition over ten crystals yields an average composition of $\text{Bi}_{3.98(4)}\text{Cu}_{0.30(3)}\text{W}_{0.69(6)}\text{Cl}_{1.03(4)}$ close to the nominal one, however due to the overlapping between the Bi- M_{α} and the Cl- K_{α} peak an EELS experiment was performed, where the $L_{2,3}$ absorption edge at 200 eV evidence the presence of the chlorine in the structure (see Figure 1).

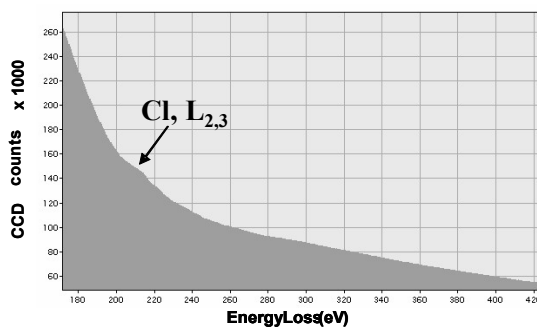


Figure 1. EELS spectrum showing the chlorine $L_{2,3}$ absorption edge at 200 eV.

Figure 2 shows the magnetic susceptibility curve, with the linear part of the χ^{-1} curve shown as an inset. From this representation we obtain a moment of $0.95 \mu_B$. The calculated value of Cu^{2+} is $1.73 \mu_B$, whereas Cu^{3+} in the low spin configuration is diamagnetic. This data indicates that the concentration of Cu^{3+} must be 45%, therefore the composition of the sample should be $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ ($\delta = 0.1$).

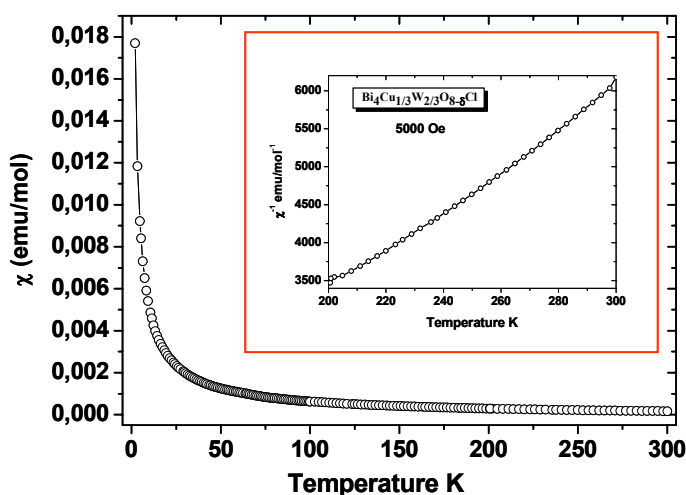


Figure 2. Plot of the magnetic susceptibility vs temperature. The inset shows the linear part of the χ^{-1} curve for the sample.

4.3.3.2 Unit cell and symmetry determination

The SAED study of the reciprocal space (Figure 3) shows that the reflection conditions are consistent either with a primitive P tetragonal unit cell ($a_o = b_o = 3.8 \text{ \AA}$ and $c_o = 14.1 \text{ \AA}$) or a pseudotetragonal one ($a \approx b = \sqrt{2} a_o = 5.4 \text{ \AA}$ and $c = 14.1 \text{ \AA}$) with C centering ($hkl, h+k = 2n$).

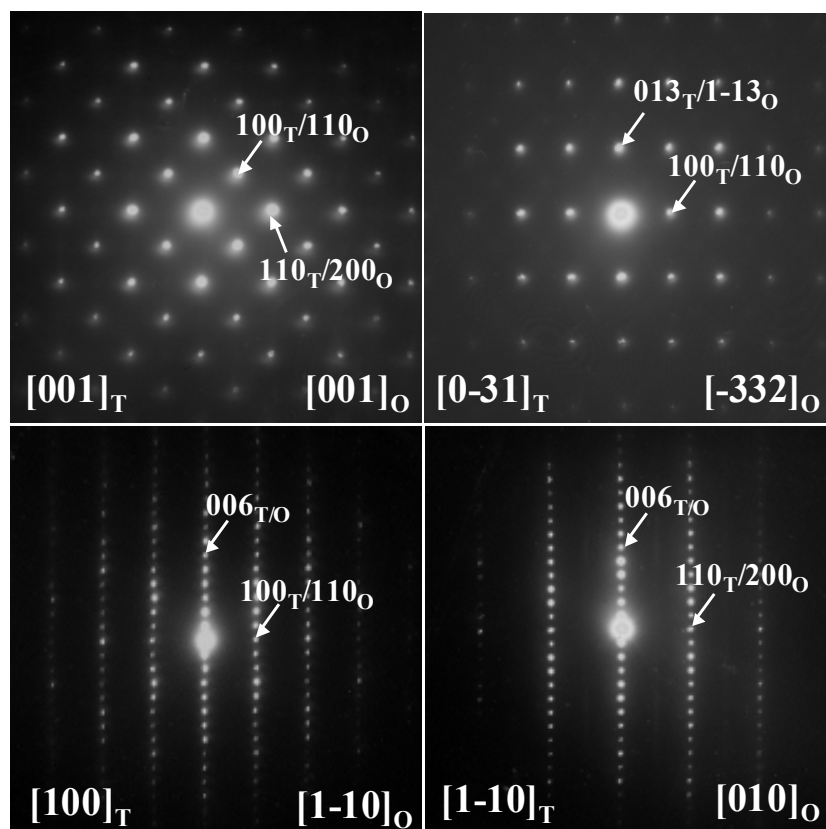


Figure 3. SAED patterns along the zone axes $[001]_T/[001]_O$, $[0-31]_T/[-332]_O$, $[100]_T/[1-10]_O$ and $[1-10]_T/[010]_O$ of the $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ crystals.

The point group of a crystal system can be determined by observing the “ideal” symmetries of CBED zone axis patterns [25,26]. The zero order Laue zone (ZOLZ) ideal symmetry of the $[001]$ zone axis pattern (Figure 4a) is (4mm) indicating that the crystal system must present tetragonal symmetry; the whole pattern (WP) ideal symmetry (Figure 4b) is also 4mm. According to Table 1, which gives the ZOLZ and the WP ideal symmetries for the different zone-axis patterns and for the different point groups belonging to the tetragonal crystal system, the observed symmetries along $[001]$ are in agreement with the $4/mmm$ and $4mm$ point groups.

In order to distinguish between them a CBED pattern was taken along $[0-31]$. Figure 5a shows the ideal ZOLZ symmetry to be (2mm), whereas the ideal WP symmetry observed in Figure 5b is m . If we compare these results with the conditions displayed in Table 1 for $4/mmm$ and $4mm$, the ideal symmetry is only in agreement with the point group $4/mmm$.

A primitive tetragonal unit cell belonging to the point group $4/mmm$ without any extinction lead us to choose the $P4/mmm$ space group [27].

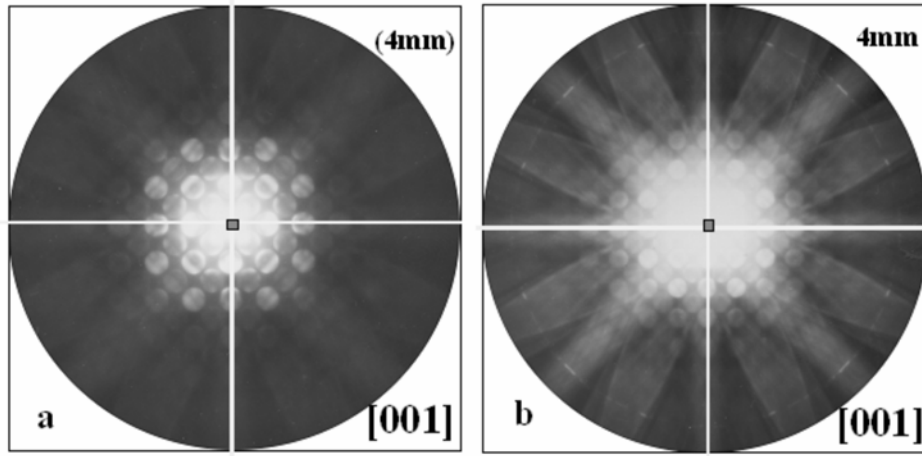


Figure 4. BF (a) and WP (b) CBED patterns taken along the $[001]$ zone axis.

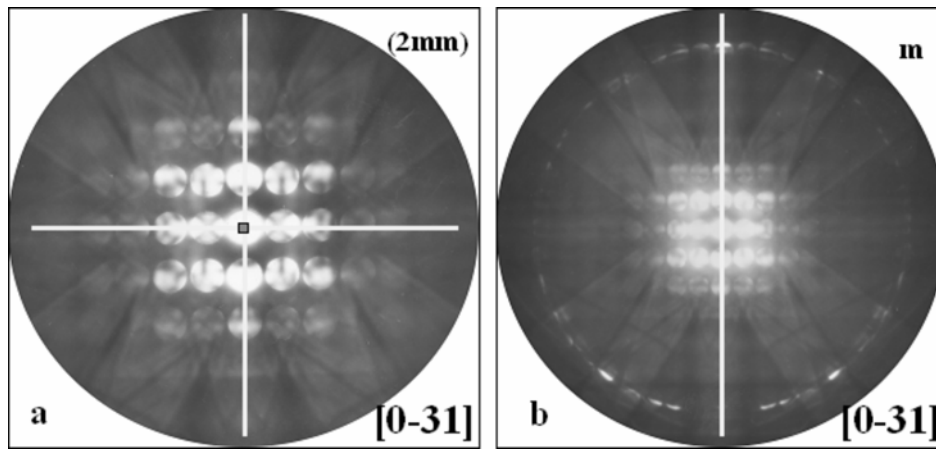


Figure 5. BF (a) and WP (b) CBED patterns taken along the $[0-31]$ zone axis.

Table 1. Relations between the point group, the zone axis and the ideal symmetry in the tetragonal system [25]. Between parenthesis is indicated the BF (Brigh Field) symmetry.

	$[001]$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$[0vw]$	$[uv0]$	$[uuv]$	$[uvw]$
4/mmm	4mm (4mm)	2mm (2mm)	2mm (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	m (2mm)	1 (2)
-42m	2mm (4mm)	2 (2mm)	m (m)	1 (m)	1 (m)	m (m)	1 (1)
4mm	4mm (4mm)	m (m)	m (m)	m (m)	1 (m)	m (m)	1 (1)
422	4 (4)	2 (2mm)	2 (2mm)	1 (m)	1 (m)	1 (m)	1 (1)
4/m	2 (4)				m (2mm)		1 (2)
-4	2 (4)				1 (m)		1 (1)
4	4 (4)				1 (m)		1 (1)

4.3.3.3 HREM study and structure model determination by exit-wave reconstruction

HREM micrographs along [100] zone axis and the corresponding Fourier Transforms for two different crystals are shown in Figure 6.

The contrast of the image in Figure 6a corresponds to a well ordered crystal with an average period of 14.1 Å along c (marked with white arrows). The high electron density which corresponds to the atoms location allows us to identify the sequence of layers along c . The perovskite block [W/CuO_{4-δ}], taken as the origin for the unit cell marked with the white arrows, is followed by a zigzag pattern of darker dots corresponding to the [Bi₂O₂], more evident in the right part of the image where the crystal becomes thicker. Finally, the chlorine layer is imaged as continuous row of grey blobs.

Otherwise, the Figure 6b presents an image along the same zone axis than before, but we can notice the presence of defects on the left part of the image together with a well ordered stacking on the right. Such defects are responsible for the diffuse intensity lines observed along c^* in the Fourier Transform pattern.

One of these defects, marked with a line, shows a staking fault that could be originate due to the substitution of the chlorine layer with one perovskite block. We have to point out that these staking faults are the origin of a new superstructure, where the main periodicity is 45.3 Å.

From HREM studies we can obtain information about the atomic structure of materials, however due to the weak scattering power of light atoms like oxygen they are not visible in conventional HREM images and only the coordinates from heavy atoms can be determined.

In order to obtain a complete structural model we can perform an experiment of *Exit Wave Reconstruction* (EWR) [28]. The goal of EWR is to achieve directly from the images a better resolution limit rather than the point resolution of the microscope. The reconstruction involves the digital recording of a set of images taken from the same area but from different defocus values of the objective lens. The idea is to step back from the detector plane to the specimen plane eliminating the lens aberrations and obtaining a better resolution. A great advantage of this technique is that the amplitude as well as the phase of the exit wave are restored. Since light atoms are imaged in the phase of the exit wave, the phase can thus be used as starting point to determine the structural model of new compounds.

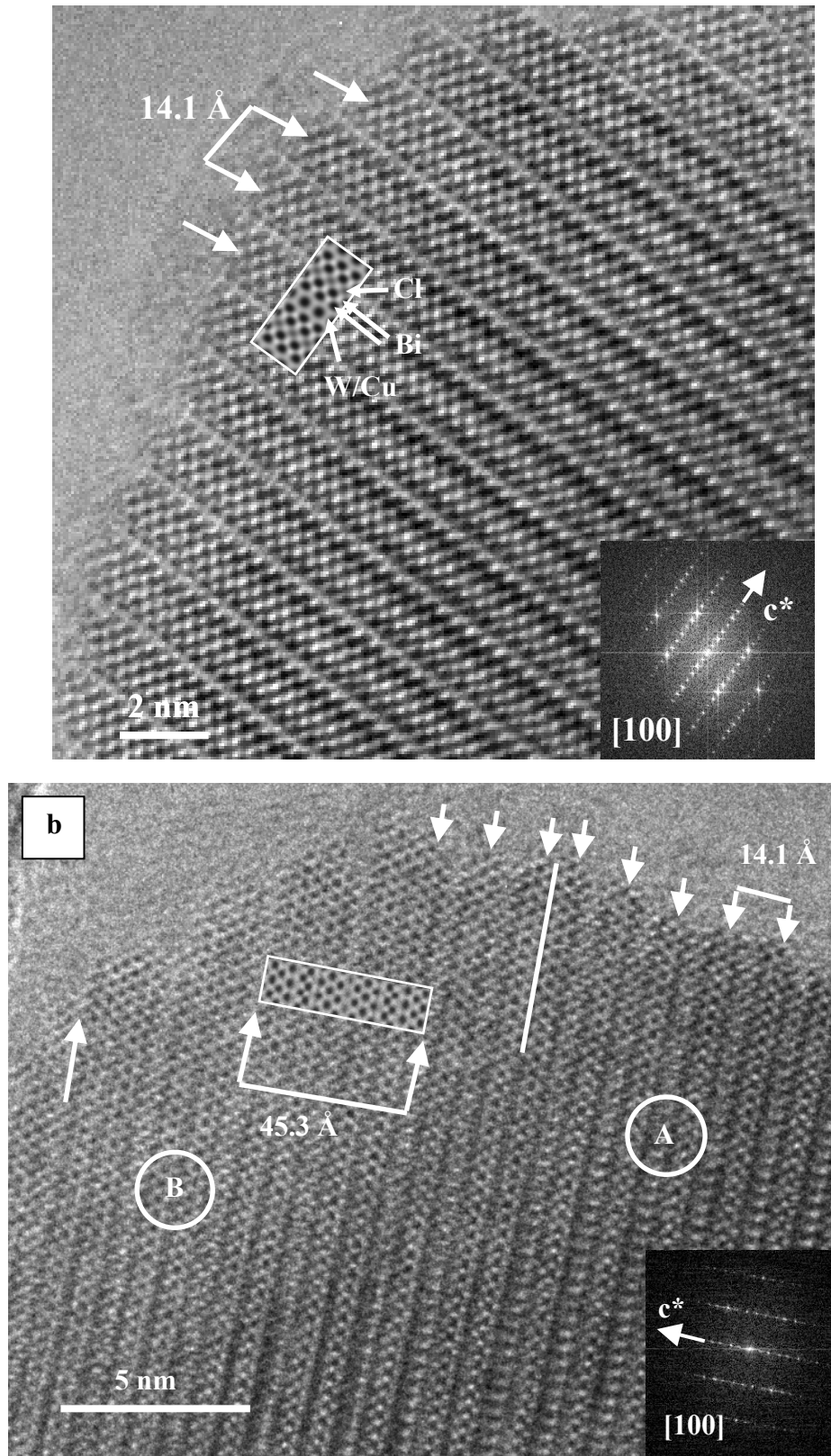


Figure 6. (a) HREM image along $[100]$ of an ordered crystal of $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}$. A calculated image from the model determined after exit wave reconstruction at defocus value of $\Delta f = -300 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 30 \text{ \AA}$ is shown as an inset. (b) HREM image along $[100]$ where the basic structure in zone marked by A intergrows with the

superstructure with $c = 45.3 \text{ \AA}$ (B). Again, a simulated image from the model determined after exit wave reconstruction at defocus value of $\Delta f = -200 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 30 \text{ \AA}$ is shown as an inset. Notice the stacking fault marked with a white line.

In this paper we have applied EWR to determine not only the structural model of the compound $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ but also to obtain an ideal model for the superstructure detected in the HREM image of Figure 6b where the EWR was performed.

A focal series of 20 images with an equidistant focal decrease is recorded along the $[100]$ zone axis using a slow-scan CCD camera. After reconstruction, using the IWFR software based in the algorithm developed by Allen et al. [29], and correction for the aberrations, the complex exit wave is retrieved and split into amplitude and phase.

Figure 7a shows the exit wave phase where the unit cell of $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ is outlined together with the unit cell which corresponds to the compound with the c axis of 45.3 \AA discussed before (the schematic draw of Figure 7b is inserted to help the reader to understand the structure model).

The atoms in the phase map are imaged as bright dots, and taking into account the $P4/mmm$ space group for the $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ we can build up the structural model measuring the projected coordinates directly in the image.

The legend for the different atoms is displayed in the left bottom part of the image. Table 2 shows the coordinates determined as we made in the previous compound $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$.

As we can see in the phase image, the superstructure with $a = 3.8 \text{ \AA}$ and c axis of 45.3 \AA , can be explained as the substitution of one chlorine layer by one $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ - $[\text{W}/\text{CuO}_{4-\delta}]$ block, with Bi_2WO_6 type structure and with 8.3 \AA width.

The sequence of this superstructure can be interpreted by the following layer stacking mode:

$-\text{[Cl]}-\text{[Bi}_2\text{O}_2]-\text{[W/CuO}_{4-\delta}]-\text{[Bi}_2\text{O}_2]-\text{[W/CuO}_{4-\delta}]-\text{[Bi}_2\text{O}_2]-\text{[Cl]}-\text{[Bi}_2\text{O}_2]-\text{[W/CuO}_{4-\delta}]-$
 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]-\text{[W/CuO}_{4-\delta}]-\text{[Bi}_2\text{O}_2]-$

We can simplify this long sequence with the short notation $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]_2$. Written in this way, it enable us to describe this defect as the intergrowth between one block Sillén $m=1$ and two consecutive members of the $n=1$ Aurivillius family.

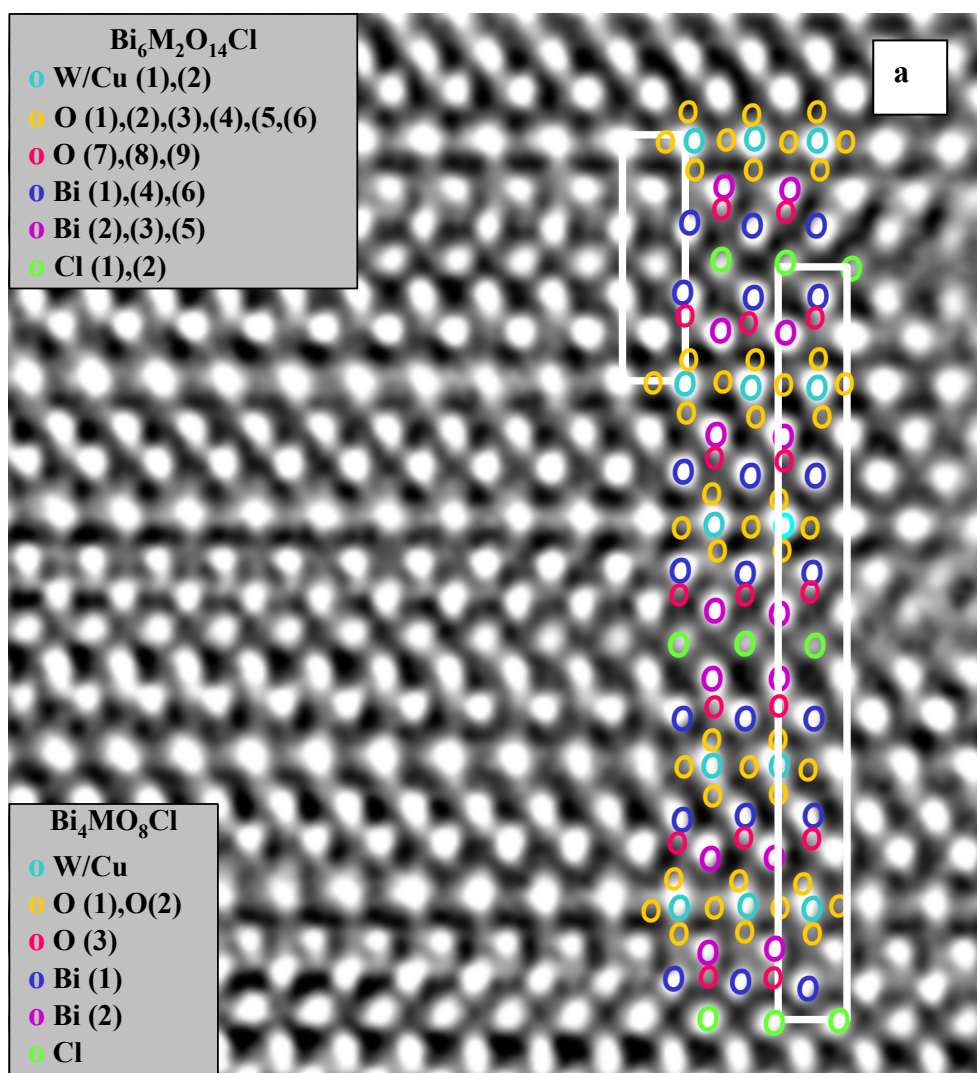
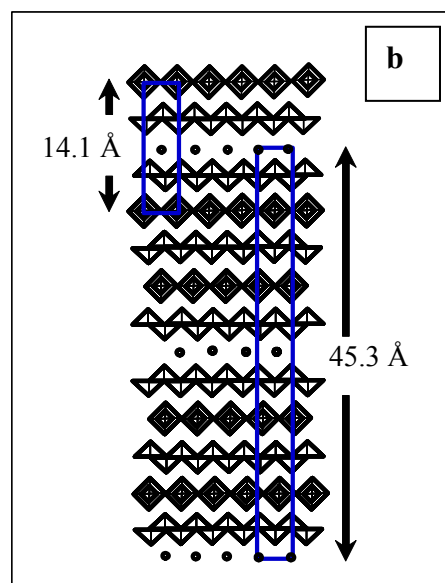


Figure 7. (a) Phase of the reconstructed exit wave along [100]. The bright dots correspond to the projected position of the different atoms. (b) Schematic draw of the intergrowth showed in (a).



The total number of layers in the $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]$ block and also in the $[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]$ block is three, so to get repetition units the number of layers in $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]_p[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]_q$ must be even, thus $3p + 3q = 2n$. For a composition $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]_2$ the cell content must be $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]_2[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]_4$ in good agreement with the sequence determined from the EWR study.

Table 2. Measured coordinates from the ESW-phase image along $[100]$ for $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-8}\text{Cl}$ phase.

Atom	Wyck.	x	y	z
W/Cu	1a	0	0	0
Bi1	2h	1/2	1/2	0.21
Bi2	2g	0	0	0.37
Cl	1d	1/2	1/2	1/2
O1	2f	1/2	0	0
O2	2g	0	0	0.10
O3	4i	1/2	0	0.06

Moreover, with this compositional notation we can calculate the c axis for this compound as the medium average between two times the c axis of $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]$, with the nearly same c parameter as $\text{LiBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ ($c = 12.6 \text{ \AA}$) [14], and four times the c axis of $[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]$ related to Bi_2WO_6 ($c = 16.6 \text{ \AA}$) [30]. This geometrical consideration yields a c axis of $(2 \times 12.03 + 4 \times 16.6)/2 = 45.2 \text{ \AA}$, close to the measured one in the phase image.

Assuming the same $P4/mmm$ space group for this new superstructure, we can determine its ideal model from the projected coordinates measured in the phase and showed in Table 3, which corresponds to the atoms in the legend displayed in the left upper part of the image.

The simulated images, obtained with the models determined from the EWR study, for a defocus value $\Delta f = -300 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 30 \text{ \AA}$ (Figure 6a) and $\Delta f = -200 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 30 \text{ \AA}$ (Figure 6b), were found to be in agreement with the experimental ones.

In order to obtain information about the Cu/W ratio in this new phase XEDS analysis were performed on the zones labelled as A and B in Figure 6b with a 10 nm electron probe, that can only be achieved in a FEG microscope. The W/Cu ratio in the A zone, where the structure is free of defects is 2:1, whereas the cationic ratio increases to

4:1 when the analysis probe is located in zone B where two cells belonging to the superstructure with $c = 45.3 \text{ \AA}$ are observed.

Table 3. Measured coordinates from the ESW-phase image along [100] for $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]_2$ phase.

Atom	Wyck.	x	y	z
Cl1	1a	0	0	0
Cl2	1d	1/2	1/2	1/2
W1/Cu1	2h	1/2	1/2	0.15
W2/Cu2	2g	0	0	0.33
Bi1	2h	1/2	1/2	0.04
Bi2	2g	0	0	0.09
Bi3	2g	0	0	0.22
Bi4	2h	1/2	1/2	0.26
Bi5	2h	1/2	1/2	0.39
Bi6	2g	0	0	0.45
O1	4i	1/2	0	0.15
O2	2h	1/2	1/2	0.18
O3	2h	1/2	1/2	0.12
O4	4i	1/2	0	0.33
O5	2g	0	0	0.36
O6	2g	0	0	0.29
O7	4i	1/2	0	0.06
O8	4i	0	1/2	0.24
O9	4i	1/2	0	0.42

Taken into account our previous HREM observation, the origin of this new compound is the stacking faults due to the substitution of chlorine layers $[\text{Cl}]^-$ by perovskite blocks $[\text{W}/\text{CuO}_{4-8}]^{-3}$, thus increasing the negative charge. Hence, to make an electroneutral compound the positive charge must increase reducing the amount of Cu^{+2} in favor of W^{+6} , according with the experimental observations.

Taking into account these structural determinations and chemical results we can postulate the existence of a new family of compounds composed of one Sillén block and n $[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-8}]$ blocks with the general composition for the Cu, W family as displayed in Table 4.

Table 4. Members of the family determined from HREM

n	Formula	W:Cu ratio	c axis (Å)
1	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{O}_{6-8})$	2:1	14.1
2	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{4/5}\text{Cu}_{1/5}\text{O}_{6-8})_2$	4:1	45.3
3	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{6/7}\text{Cu}_{1/7}\text{O}_{6-8})_3$	6:1	31.2
4	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{8/9}\text{Cu}_{1/9}\text{O}_{6-8})_4$	8:1	78.0
n	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{O}_{6-8})_n$	2n:1	-

The existence of the members $n=1-4$ is clearly evidenced by the HREM image of Figure 8. In this image we can see four different members belonging to the family described before. In this crystal, we observe half unit cells corresponding to the members with $n = 2$ and $n = 4$, because their unit cell involve the stacking of six $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]_2[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]_4$ and ten $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}]_2[\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]_8$ blocks respectively. However, the unit cell of the odd members composed of two $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]$ or three $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]_2$ blocks is completely observed, because of their easier stacking mode.

Figure 9a shows a HREM image along $[1-10]$ zone axis and the corresponding Fast Fourier Transform (FFT). The presence of intergrowths between the phases $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]$ and $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W}/\text{CuO}_{6-\delta}]_2$ is clearly observed and evidenced as intensity streaking along c in the FFT pattern of the HREM image. In this pattern we also observe weak discontinuous streak lines marked with white arrows along the hhl : $h = 1/2$ reflection rows. These lines indicate the presence of extra order since they double the $hh0$ reflections. Besides, the streaking along c^* in all the reflection rows suggest disorder along c .

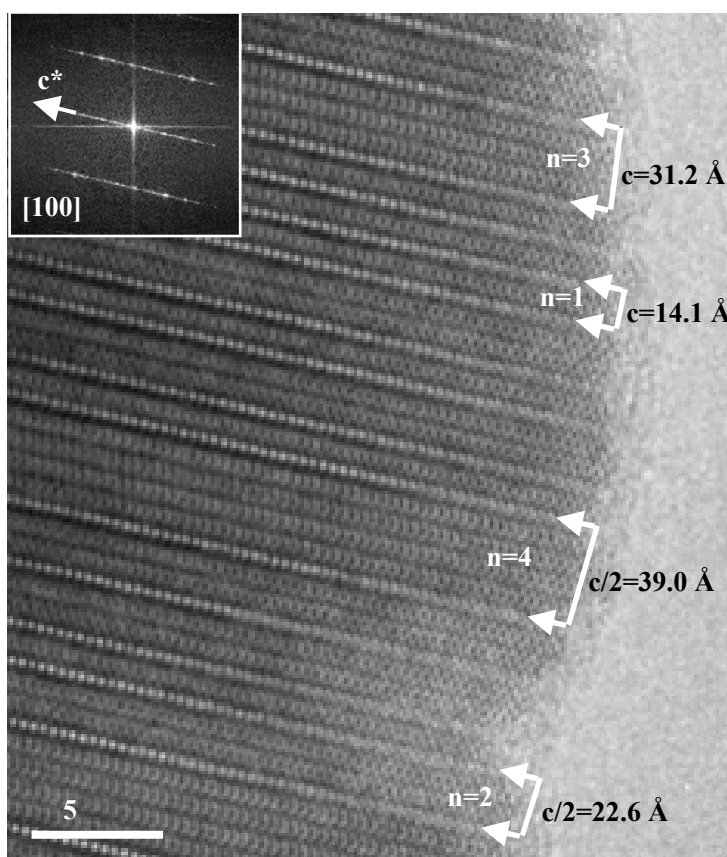


Figure 8. HREM image along $[100]$ of a crystal showing the members $n=1-4$ of the family with general composition $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta})_n$.

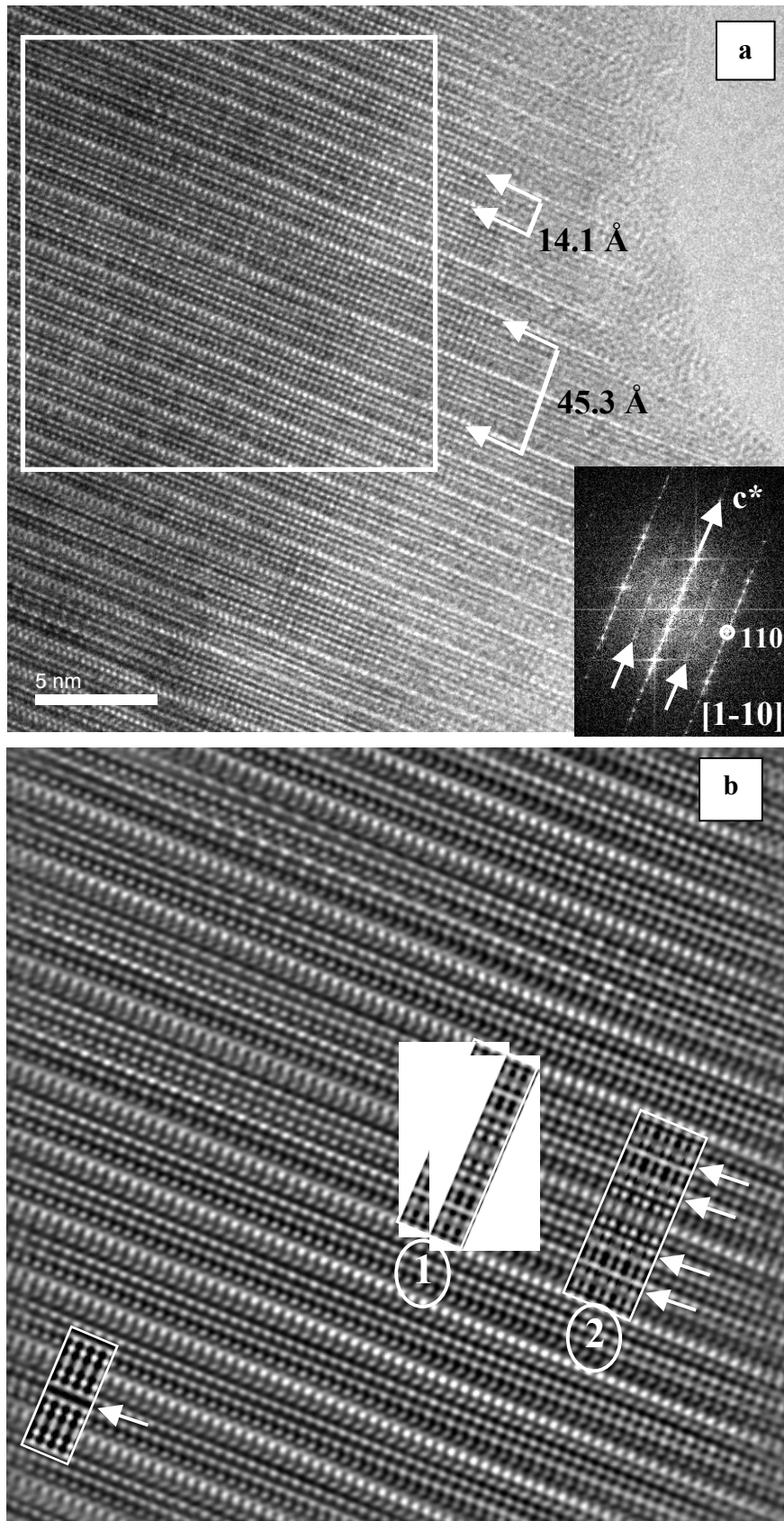


Figure 9. a) HREM image along $[1-10]$ showing the intergrowth between the phases $n = 1$ and $n = 2$. b) Filtered image from the squared area in a). The calculated images for the different phases are shown as an inset.

Figure 9b shows the processed image from the squared area in Figure 9a. In the bottom-left part of Figure 9b a calculated image based on the model for $n = 1$ obtained from EWR with a defocus value of $\Delta f = -200 \text{ \AA}$ and a thickness $t = 30 \text{ \AA}$ is shown as an inset with a white arrow pointing towards the perovskite layer.

The image was simulated with the Cu and W disordered in the octahedral site in agreement with the contrast observed in this region. However, in the right part two calculated images from the $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}][\text{Bi}_2\text{W/CuO}_{6-\delta}]_2$ are displayed.

Table 5. Structural Model after the Bärnighausen group-subgroup transformation $P/4mmm \xrightarrow{t2} Cmmm \xrightarrow{k2} Pmmm$ with Cu and W ordered in consecutive octahedra.

Atom	Wyck.	x	y	z
Cl1	<i>1a</i>	0	0	0
Cl2	<i>1f</i>	1/2	1/2	0
Cl3	<i>1g</i>	0	1/2	1/2
Cl4	<i>1d</i>	1/2	0	1/2
W1	<i>2r</i>	0	1/2	0.15
Cu1	<i>2s</i>	1/2	0	0.15
Cu2	<i>2q</i>	0	0	0.33
W2	<i>2t</i>	1/2	1/2	0.33
Bi1	<i>2r</i>	0	1/2	0.04
Bi2	<i>2s</i>	1/2	0	0.04
Bi3	<i>2r</i>	0	1/2	0.26
Bi4	<i>2s</i>	1/2	0	0.26
Bi5	<i>2r</i>	0	1/2	0.39
Bi6	<i>2s</i>	1/2	0	0.39
Bi7	<i>2q</i>	0	0	0.09
Bi8	<i>2t</i>	1/2	1/2	0.09
Bi9	<i>2q</i>	0	0	0.22
Bi10	<i>2t</i>	1/2	1/2	0.22
Bi11	<i>2q</i>	0	0	0.45
Bi12	<i>2t</i>	1/2	1/2	0.45
O1	<i>2r</i>	0	1/2	0.18
O2	<i>2s</i>	1/2	0	0.18
O3	<i>2r</i>	0	1/2	0.12
O4	<i>2s</i>	1/2	0	0.12
O5	<i>2q</i>	0	0	0.36
O6	<i>2t</i>	1/2	1/2	0.36
O7	<i>2q</i>	0	0	0.29
O8	<i>2t</i>	1/2	1/2	0.29
O9	<i>8a</i>	1/4	1/4	0.15
O10	<i>8a</i>	1/4	1/4	0.33
O11	<i>8a</i>	1/4	1/4	0.06
O12	<i>8a</i>	1/4	1/4	0.42
O13	<i>8a</i>	1/4	1/4	0.24

The simulated image labelled 1 was calculated with Cu and W occupying indistinctly the two octahedral sites (see Table 3), whereas the simulated image 2 was calculated with Cu and W located in consecutive octahedra along (110) (see coordinates in Table 5) according to the projected model drawn in Figure 10. The image simulations confirm the cationic ordering between Cu and W as the origin of regions with contrast variation along the perovskita layer. Moreover, the excellent fit with the experimental image enable us to validate the structural models determined after EWR.

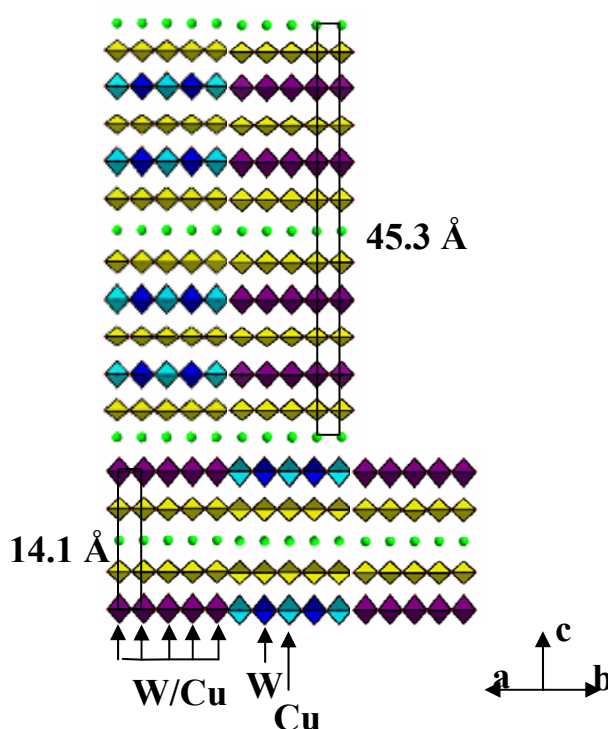


Figure 10. Schematic model of the intergrowth between the phases observed in Figure 9 showing the cationic ordering. In the upper part of the drawing the $n = 2$ member is depicted while the $n = 1$ member is in the bottom. The order between W and Cu is indicated in both structures by different hues of the octahedra

4.3.3.4 Average Structure of $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$: Powder X-ray diffraction refinement

The powder X-ray diffraction pattern is rather similar to the $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ [21], but the differences in intensity over different diffraction maxima could reveal some differences in symmetry.

Once the unit cell, the space group, the structural model and the nature of defects are determined from electron microscopy data, the refinement of the average structure is carried out by X-ray powder diffraction.

The Rietveld refinement of $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ (Figure 11) is performed using the structural data obtained from the phase of the reconstructed exit wave (see Table 2).

Due to the stronger X-ray scattering of Bi^{3+} , Cu^{+2} and W^{+6} the isotropic atomic displacement parameters (ADPs) of chlorine and oxygen atoms are all fixed at a reasonable value of 0.8 \AA^2 . Due to the oxygen vacancies the ADPs of W^{+6} and Cu^{2+} , were not refined and fixed at a value of 0.5 \AA^2 . Table 6 summarizes the refined structural parameters; the R factors of weighted pattern (R_{wp}), pattern (R_{p}) and Bragg (R_{B}) converge to 18%, 15.7% and 6.64% respectively.

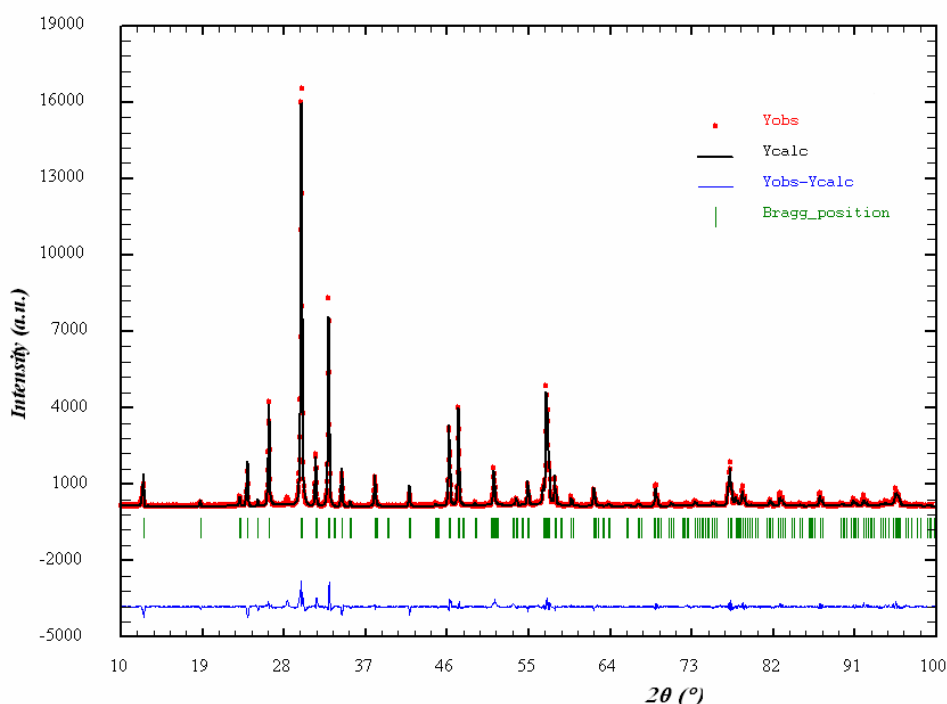
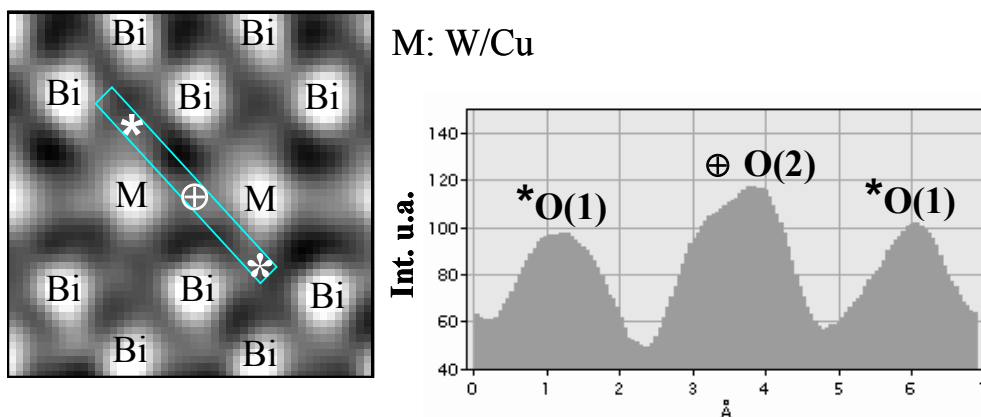


Figure 11. Experimental (circles), calculated and difference (solid lines) powder X-ray diffraction patterns of the phase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$. Vertical bars indicate the calculated Bragg angle positions.

These values agree with those obtained in other Aurivillius and Sillén-Aurivillius phases [31,32]. It is worth mentioning that the high B value obtained for Bi(2) in the refinement agrees with our previous work on the related $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Cl}$ and $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ compounds [20,21].

Table 6. Refined structural parameters and main interatomic distances for $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ phase

Atom	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n	Distances (\AA)		
Bi(1)	2g	0	0	0.36782	2.43(3)	0.5	Bi(1)-O(3)	2.17(8)	x4
Bi(2)	2h	1/2	1/2	0.18708	0.88(9)	0.5	Bi(2)-O(3)	2.46(9)	x4
W	1a	0	0	0	0.5	0.167	Bi(1)-Cl	3.30(2)	x4
Cu	1a	0	0	0	0.5	0.083	W/Cu-O(1)	1.72(4)	x4
Cl	1d	1/2	1/2	1/2	0.8	0.25	W/Cu-O(2)	1.92(3)	x2
O(1)	2g	0	0	0.12314	0.8	0.5	Bi(2)-O(1)	2.87(4)	x4
O(2)	2f	1/2	0	0	0.8	0.5			
O(3)	4i	1/2	0	0.29616	0.8	1			

Space Group $P/4mmm$ $a = 3.845(9) \text{ \AA}$, $c = 14.188(7) \text{ \AA}$ $R_p = 15.7\%$, $R_{wp} = 18\%$, $R_b = 6.64\%$ **Figure 12.** Enlargement of the Aurivillius block $[\text{Bi}_2\text{W/CuO}_{6-\delta}]_2$ from the phase image of Figure 7a. On the right the lower intensity of the apical oxygens O(1) in relation to the equatorial ones, from the line profile measured in the outlined area, suggest that the concentration of vacancies should be in the apical site

This high value is due to an asymmetric surrounding around the Bi_2O_2 layer, Bi(1) is close to the Cl sheet whereas Bi(2) is much closer to the $\{\text{BO}_6\}$ octahedral layer and can

establish short contacts to the apex oxygen atoms O(1) (see Table 6) changing its coordination from 4 to 5.

The deficiency in oxygen can be accommodated either in the equatorial or the apical site of the perovskite layer. The X-ray refinement shows similar R-factors when the vacancies are completely located in O(1) or O(2), however the line intensity profile along the oxygen atoms O(1) and O(2), performed on the enlargement of the Aurivillius block in the phase image in Figure 12, suggest that the vacancies should be concentrated in the apical site O(1).

4.3.4 CONCLUSIONS

In this work we present the synthesis of the first Sillén-BiMEVOX intergrowth with nominal composition $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ ($\delta = 0.1$). Its structural characterization, from first principles, was carried out by means of Electron Microscopy and associated techniques.

EDS and EELS confirm the composition of the sample, whereas SAED and CBED studies were used to determine a tetragonal unit cell ($a = b = 3.8 \text{ \AA}$ and $c = 14.1 \text{ \AA}$) and the space group $P4/mmm$.

The structural model for $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ as well as for the member $n = 2$ of the family was reconstructed from a focal series of HREM images along the $[100]$ zone axis. From the phase of the reconstructed exit-wave the projected coordinates can be directly measured.

The HREM images from some crystals show the presence of extended defects that have been analysed as consequence of the substitution of one chlorine layer with one perovskite block yielding a new family of compounds with general formula $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta})_n$.

The good agreement between the calculated and experimental images allows us to confirm the structural models and the cationic ordering W/Cu observed along the $[1-10]$ HREM image.

Finally, this model was used as input for a Rietveld refinement of the powder X-ray diffraction data of $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ ($a = 3.845(9) \text{ \AA}$, $c = 14.188(7) \text{ \AA}$, $Z = 1$, S.G. = $P/4mmm$).

4.3.5 REFERENCES

- [1] Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press: Oxford, UK, 1975, p 713.
- [2] S.N. Ruddlesden, P. Popper. *Acta Crystallogr.* **11**, 54(1958).
- [3] S. Uma, J. Gopalakrishnan. *Chem. Mater.* **6**, 907(1994).
- [4] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **1**, 463(1950).
- [5] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **2**, 519(1950).
- [6] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **5**, 39(1952).
- [7] Scott J.F., Phys. World Feb. 1995, 47.
- [8] R.L. Withers, J.G. Thompson, L.R. Wallenberg, J.D. Fitzgerald, J.S. Anderson, B.G. Hyde. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 6067(1988).
- [9] A.A. Buch, Y.N. Venetsev. *Russ. J. Inorg. Chem.* **31**, 769(1986).
- [10] R. N. Vannier, E. Pernot, M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki, G. Mairesse. *Solid State Ionics.* **157**, 147(2003).
- [11] C. K. Lee, G. S. Lim, A. R. West. *J. Mater. Chem.* **4**, 1441(1994).
- [12] J. Yan, M. Greenblatt. *Solid State Ionics.* **81**, 255(1995).
- [13] O. Joubert, M. Ganne, R. N. Vannier, G. Mairesse. *Solid State Ionics.* **83**, 199(1996).
- [14] L. G. Sillén, X-ray studies on oxides and oxyhalides of trivalent bismuth (inaugural dissertation), Stockholm (1940).
- [15] B. Aurivillius. *Chem. Scripta.* **5**, 153(1980).
- [16] J.F. Ackerman. *J. Solid State Chem.* **62**, 92(1986).
- [17] A.M. Kusainova, S.Y. Stefanovich, V.A. Dolgikh, A.V. Mosunov, C.H. Hervoches, P. Lightfoot. *J. Mater. Chem.* **11**, 1141(2001).
- [18] A.M. Kusainova, W. Zhou, J.T.S. Irvine, P. Lightfoot. *J. Solid State Chem.* **166**, 148 (2002).
- [19] A.M. Kusainova, S.Y. Stefanovich, J.T.S. Irvine, P. Lightfoot. *J. Mater. Chem.* **12**, 3413(2002).
- [20] D. Ávila-Brandé, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz. *Solid State Sciences.* **7**, 486(2005).
- [21] D. Ávila-Brandé, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, S. Bals, S. Van Aert, G. Van Tendeloo. *Chem. Mater.* (submitted).
- [22] Program IWFR (Version 1.0, February 2005, HREM Research Inc.).

- [23] Program NCEMSS (X-Window Version 1.8, December 2000, R. Kilaar).
- [24] Program Fullprof.2k (Version 1.9c, May 2001, LLB, J. Rodriguez Carvajal).
- [25] J. P. Morniroli, J. W. Steeds. *Ultramicroscopy* **45**, 219(1992).
- [26] M. Tanaka , M. Terauchi , Covergent-Beam Electron Diffraction, Ed. JEOL-Maruzen:Tokio,1985.
- [27] T. Hahn., International Tables for Crystallography, Vol. A: Dordrecht, Holland, 1983.
- [28] W.M.J. Coene, A. Thust, M. Op de Beek, D. Van Dyck. *Ultramicroscopy* **64**, 109(1996).
- [29] L. J. Allen, W. McBride, N. L. Oleary, M. P. Oxley. *Ultramicroscopy* **100**, 91(2004).
- [30] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers. *Acta Crystallogr.* **B47**, 870(1991).
- [31] W.J. Yu, Y.I. Kim, D.H. Ha, J.H. Lee, Y.K. Park, S. Seong, N.H. Hur. *Solid State Comm.*, **111**, 705(1999)
- [32] L.Y. Yang, L. Qiu, W.T.A. Harrison, R. Christoffersen, A.J. Jacobson. *J. Mater. Chem.* **7**, 243(1997).

4.4 NUEVOS INTERCRECIMIENTOS SILLÉN-AURIVILLIUS $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{X}$ (X= Cl, Br). ESTRUCTURA, MICROESTRUCTURA Y MODULACIONES ESTRUCTURALES

Resumen

La síntesis de los oxihaluros metálicos complejos $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{X}$ (X= Cl, Br) ha dado lugar a dos nuevas fases con simetría ortorrómbica con celdas unidad $a = 5.453(1)\text{\AA}$, $b = 5.453(9)$, $c = 14.231(6)$ (G.E. $Cm2m$ n° 38) y $a = 5.479(2)\text{\AA}$, $b = 5.479(7)$, $c = 14.554(1)$ (G.E. $Cm2m$ n° 38) respectivamente, cuya estructura se puede describir como un intercrecimiento Sillén-Aurivillius. El análisis de la nanoestructura de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ mediante HREM muestra una estructura bien ordenada, aunque con dominios en los que se observa orden de los cationes Fe^{+3} y W^{+6} en la posición octaédrica del bloque estructural Aurivillius.

Por otra parte, la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ tratada a 1200°C se transforma en cristales que presentan defectos extensos desordenados y ordenados que originan una nueva familia de intercrecimientos entre un bloque Sillén y n bloques Aurivillius y una estructura modulada de composición media $\text{Bi}_4\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_{7.5}\text{Br}$, con celda unidad $a = 14.2\text{\AA}$, $b = 3.8\text{\AA}$, $c = (1/\gamma)3.8\text{\AA}$ ($\gamma = 0.10\text{-}0.15$) en el supergrupo espacial $Immm(00\gamma)$ n° 71.1 determinada mediante difracción de electrones.

4.4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la continuación del estudio estructural de nuevos intercrecimientos Sillén-Aurivillius (constituidos a partir de los miembros más sencillos de ambas familias), en los que la capa de octaedros del bloque Aurivillius se encuentra ocupada por W^{+6} y un elemento 3d.

Una vez sintetizadas las fases $\text{Bi}_4\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y\text{X}$ (M: Ti^{+4} , Mn^{+3} y Cu^{+2} y X: Cl, Br), el siguiente elemento de transición que pretendemos introducir en la estructura es el hierro.

La posible incorporación del catión Fe^{+3} parece favorable desde el punto de vista geométrico ya que su radio iónico ($r^{\text{VI}} = 0.65\text{\AA}$) [1] similar al del Ti^{+4} y Mn^{+3} , no tiene por qué generar tensiones estructurales debidas a desajustes entre los distintos bloques. Además, en el estudio estructural de los intercrecimientos Sillén-Aurivillius que Ackerman definió como series Bipox (*bismuth perovskites oxyhalides*) [2], ya se presentan distintas fases que contienen Fe^{+3} (por ejemplo la fase que correspondería al intercrecimiento de un bloque Sillén sencillo y un bloque Aurivillius $n = 11$, es decir, de

un espesor correspondiente a 11 octaedros), aunque sólo se identifican las fases a partir de los difractogramas de rayos-X de polvo.

El objetivo que se persigue en este capítulo es la síntesis, caracterización estructural y estudio de la microestructura de las fases de composición nominal $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

4.4.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.4.2.1 Síntesis

La síntesis de las nuevas fases se llevó a cabo mediante el método cerámico, partiendo de las cantidades estequiométricas de los óxidos metálicos $\text{Bi}_2\text{O}_3(4\text{N})$, $\text{WO}_3(4\text{N})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(4\text{N})$ y el oxihaluro de bismuto BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) correspondiente. Todos los productos de partida son comerciales a excepción del BiOBr que debió prepararse previamente. El proceso de preparación del oxibromuro implicó la disolución de Bi_2O_3 en HBr al 45% hasta saturación, seguido de hidrólisis del BiBr_3 formado mediante adición de agua destilada [3.] El precipitado generado se filtró a vacío y se secó a 473 K durante tres días. La pureza del BiOBr sintetizado se confirmó mediante rayos-X de polvo, correspondiendo a un producto monofásico.

Tras la molienda, la mezcla de reacción se introdujo en una ampolla de cuarzo cerrada a vacío ($P = 10^{-4}$ torr) con objeto de evitar procesos de oxidación y sobre todo la volatilización del halógeno. La ampolla se calentó a 993 K durante una semana tras la que se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

Dado que la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ no se pudo obtener pura (presenta impurezas correspondientes a la fase Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$), se intentó crecer monocristales. Para ello se introdujo una porción de la muestra en un tubo cerrado de platino, se calentó a 1473 K durante 20 minutos y se dejó enfriar lentamente. De esta manera se obtuvieron aglomerados de monocristales, aunque demasiado pequeños para obtener datos mediante difracción de rayos-X de monocristal. El estudio mediante TEM, como se describirá más adelante, nos ha permitido identificar además de la fase objeto de estudio, cristales con defectos extensos de otra estructura y una nueva fase con estructura modulada.

4.4.2.2 Técnicas de Caracterización

Los análisis mediante XEDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) y el estudio mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se llevaron a cabo

utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000FX (goniómetro de doble inclinación : $\pm 45^\circ$) equipado con un analizador LINK ISIS 300. Los espectros de pérdida de energía de los electrones (EELS) fueron adquiridos con un microscopio Philips CM200 FEG TEM equipado con un filtro de energía (GIF 200) con una resolución en energía de 0.95 eV. Las imágenes de alta resolución (HREM) se recogieron en un microscopio JEOL 3000F TEM (Resolución de punto: 1.7 Å/ FEG). Las muestras para TEM se prepararon dispersando ultrasónicamente una suspensión de las mismas en butanol y depositando unas gotas sobre rejillas de cobre cubiertas con una película de carbono agujereada.

La caracterización magnética se ha llevado a cabo mediante un magnetómetro SQUID MPMS-XL. Las medidas se realizaron en un rango de temperatura entre 2-300 K a un campo aplicado de 1000 Oe.

Los difractogramas de rayos-X de polvo se recogieron en un difractómetro Siemens D-501 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.5406$ Å) con barridos de 2θ entre 10° y 100° , con un tamaño de paso de 0.04 grados y un tiempo de conteo de 10 seg. Los modelos estructurales se han refinado empleando el software Fullprof Suite [4] basado en el método de Rietveld de refinamiento de estructuras.

La simulación de las imágenes HREM se realizó con el programa NCEMSS [5] basado en métodos de multicapa.

4.4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.3.1 Fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$

El análisis mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X(XEDS) realizado en 10 cristales distintos (en tres puntos distintos de cada cristal), nos indica un valor medio de composición $\text{Bi}_{3.98(3)}\text{Fe}_{0.33(2)}\text{W}_{0.66(4)}\text{Cl}_{0.88(3)}$ próximo al nominal, aunque con una cantidad de cloro menor a la esperada debido al solapamiento de la línea K_{α} del cloro con la M del bismuto. A partir de los espectros de XEDS es difícil incluso confirmar la presencia debido al solapamiento mencionado, por lo que para demostrar la presencia del cloro se ha realizado un espectro EELS (Figura 1) en el que se puede observar a 200 eV de pérdida de energía el borde de absorción $\text{L}_{2,3}$ correspondiente al halógeno.

Con objeto de confirmar el estado de oxidación del ion Fe^{+3} y la presencia de algún fenómeno cooperativo, se ha medido la susceptibilidad magnética frente a la temperatura entre 2 y 300 K a un campo aplicado de 1000 Oe.

En la Figura 2 se representa la variación de la susceptibilidad con la temperatura, mostrando un comportamiento paramagnético en todo el rango de temperatura.

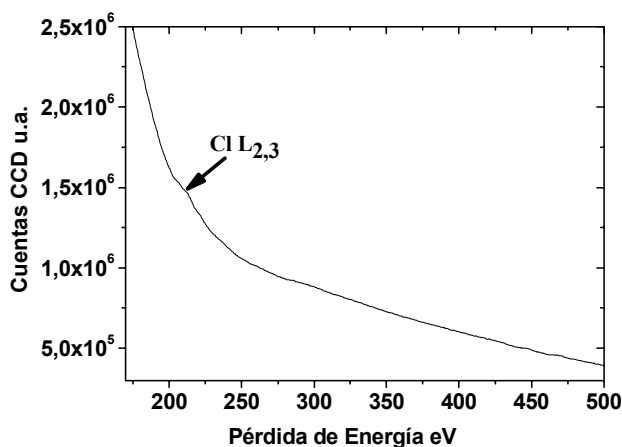


Figura 1. Espectro EELS en el que se observa el borde $L_{2,3}$ del cloro a 200 eV.

En dicha figura se ha insertado la gráfica que representa la variación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, en la que el ajuste a la Ley de Curie-Weiss se ha realizado en dos regiones distintas. Entre 250-140 K se obtiene un valor para el momento de $5.94 \mu_B$, mientras que en la zona comprendida entre 140 y 25 K el momento disminuye obteniéndose un valor de $5.13 \mu_B$.

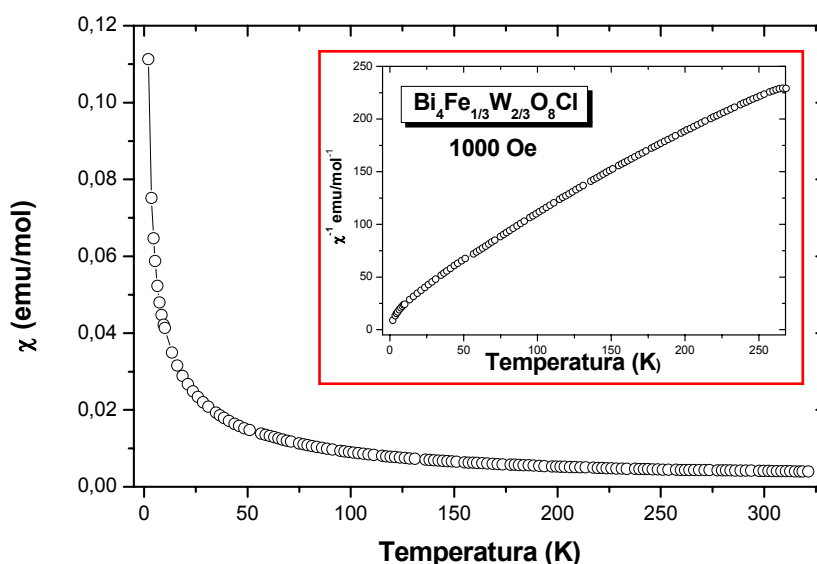


Figura 2. Curva de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. La gráfica insertada corresponde a la curva χ^{-1} de la muestra.

La hipotética fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ sólo presenta un catión con momento magnético que es el hierro. El momento magnético efectivo considerando Fe^{+3} es $5.91 \mu_B$ en alto espín y $1.73 \mu_B$ para un estado de bajo espín [6].

El momento experimental obtenido está de acuerdo con la presencia de hierro en estado de oxidación +3 y alto espín, sin embargo la reducción del mismo al disminuir la temperatura se puede interpretar como una transición de alto a bajo espín, estimándose una concentración de Fe^{+3} en estado de bajo espín del 18% en la región comprendida entre 140 y 25 K.

Los diagramas SAED (Figura 3) en varios cristales nos ha permitido determinar una celda unidad pseudotetragonal con parámetros reticulares $a \approx b \approx a_p\sqrt{2} \approx 5.4 \text{ \AA}$ y $c \approx 14.2 \text{ \AA}$.

Las condiciones de extinción de las reflexiones observadas corresponden a una celda centrada C (hkl , $h+k = 2n+1$). Estos datos están de acuerdo con el grupo espacial $Cm2m$ determinado para las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ y $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ descritas en este trabajo. Cabe destacar el alargamiento de máximos (*streaking*) a lo largo de c^* en las filas de máximos $h0l$: $h = 2n+1$ en el diagrama correspondiente al eje de zona $[010]$ (Figura 3). La naturaleza de los defectos que producen este fenómeno de intensidad difusa se justificará más adelante mediante imágenes de alta resolución.

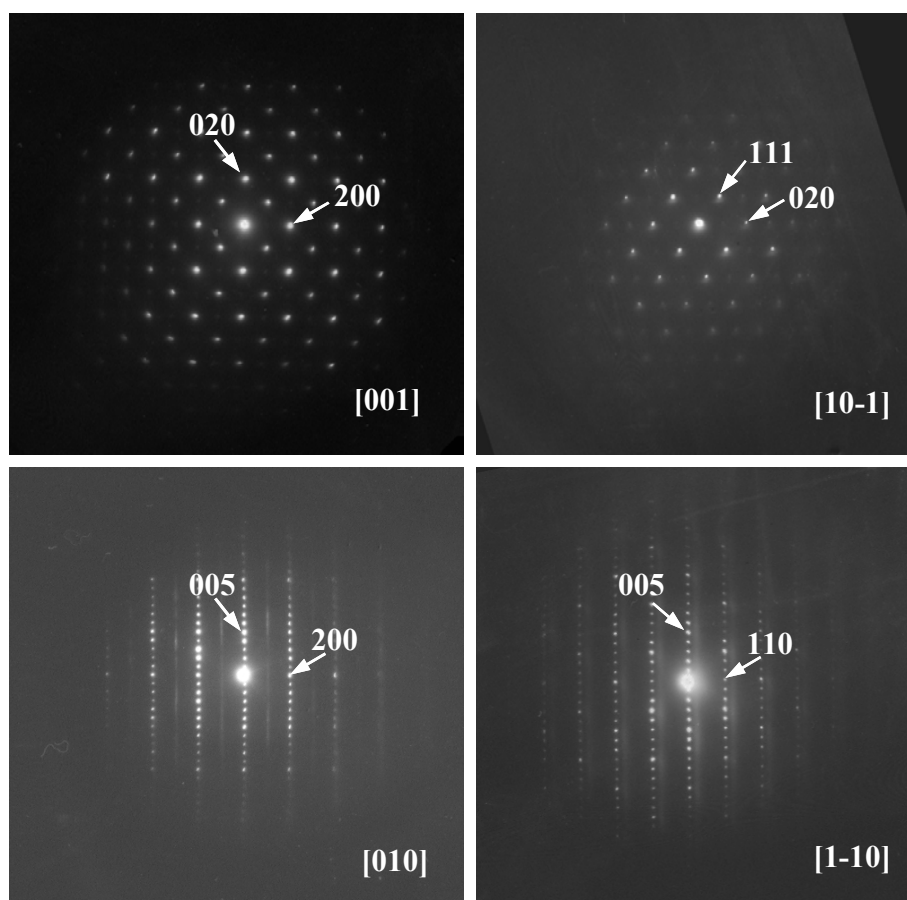


Figure 3. Diagramas SAED en los ejes de zona $[001]$, $[10-1]$, $[010]$ y $[1-10]$ de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$.

El refinamiento de la estructura media se llevó a cabo mediante el Método de Rietveld (véase Figura 4) empleando como modelo inicial el determinado para la fase isoestructural $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$.

Al igual que en las fases anteriores, para obtener un refinamiento estable se introdujeron las mismas restricciones:

-Los parámetros isotrópicos de desplazamiento atómico (ADPs) del Cl y los O se fijaron a un valor de 0.8 \AA^2 .

-Los ADPs de Fe^{+3} y W^{+6} se consideraron equivalentes al ocupar la misma posición.

En la Tabla 1 se recogen las coordenadas obtenidas tras el refinamiento junto con los factores de confianza, que son ligeramente superiores a los obtenidos para las fases previamente estudiadas, debido a la presencia de defectos extensos detectados por TEM. De nuevo observamos un valor elevado del parámetro isotrópico del Bi(2) debido a la posibilidad de este átomo de coordinarse con el oxígeno apical O(1) de los octaedros como refleja la longitud de enlace Bi(2)-O(1) de la Tabla 1.

La microestructura de esta nueva fase, incluyendo sus defectos, se ha estudiado mediante microscopía electrónica de alta resolución (Figuras 5-7).

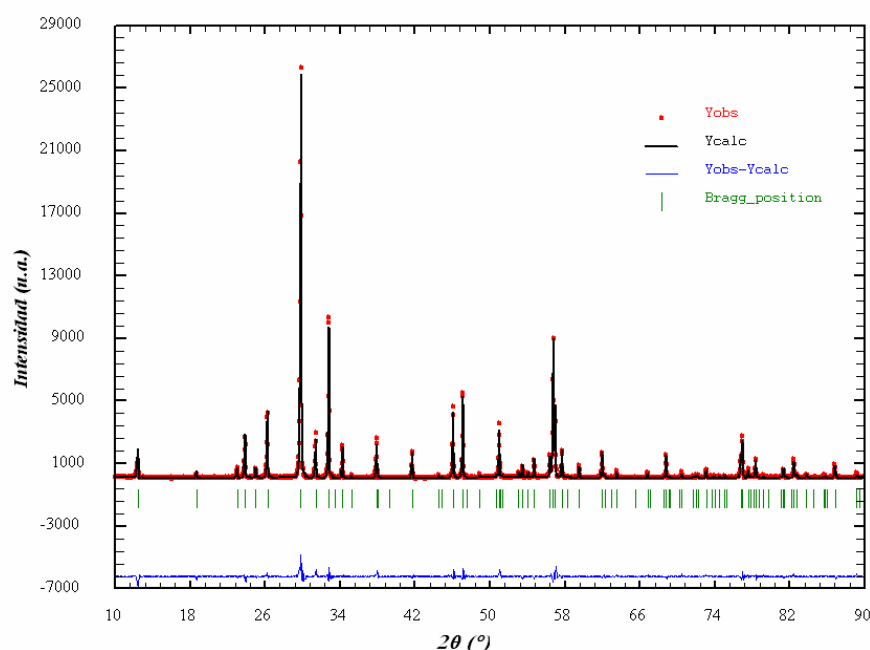


Figura 4. Diagramas de difracción de rayos-X de polvo experimental (círculos), calculado y diferencia (línea continua) de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$. Las barras verticales indican las posiciones de Bragg calculadas.

Tabla 1. Parámetros estructurales refinados y distancias interatómicas para la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$.

Átomo	Wyck	x	y	z	B (\AA^2)	n	Distancias (\AA)		
Bi(1)	4c	0	0.003 (6)	0.365(1)	0.7(1)	0.5	Bi (1)-O(3)	2.24(7)	x2
Bi(2)	4c	0	0.525(6)	0.183(4)	2.4(1)	0.5	Bi(1)-O(3)	2.14(4)	x2
W	2a	0	0.015(3)	0	0.2(2)	0.1666	Bi(1)-Cl	3.28(2)	x1
Fe	2a	0	0.015(3)	0	0.2(2)	0.0833	Bi(1)-Cl	3.33(5)	x2
Cl	2b	0	0.515(8)	0.5	0.8	0.25	Bi(1)-Cl	3.38(3)	x1
O(1)	4c	0	-0.115(7)	0.114(8)	0.8	0.5	Bi(2)-O(3)	2.41(6)	x2
O(2)	4d	0.252(4)	0.226(9)	0	0.8	0.5	Bi(2)-O(3)	2.55(5)	x2
O(3)	8f	0.220(1)	0.269(1)	0.292(6)	0.8	1	Bi(2)-O(1)	2.18(7)	x1
Grupo Espacial $Cm2m$ $a = 5.453(1) \text{ \AA}$, $b = 5.453(9) \text{ \AA}$, $c = 14.231(6) \text{ \AA}$ $R_p = 14.0\%$, $R_{wp} = 19.2\%$, $R_b = 6.86\%$							W/Fe-O(1)	1.78(3)	x2
							W/Fe-O(2)	1.79 (7)	x2
							W/Fe-O(2)	2.07(7)	x2

En la Figura 5 se muestra una imagen de alta resolución en el eje de zona [1-10]. El contraste de la misma es similar al observado en la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ [7]. Las líneas de puntos con contraste más claro se pueden asignar al Cl, a ambos lados de esta hilera podemos observar puntos con un contraste más oscuro en forma de zig-zag que podemos asignar a la doble capa Bi_2O_2 y que se hace más visible en la zona gruesa del cristal. A continuación de esta doble capa una nueva hilera de puntos de contraste oscuro corresponde la capa de octaedros $(\text{Fe}/\text{W})\text{O}_6$ del bloque Aurivillius. Insertada en la Figura 5, la imagen simulada a valores de $t = 10 \text{ \AA}$ de espesor y $\Delta f = -300 \text{ \AA}$ de desenfoque, empleando el modelo estructural refinado a partir de los datos de rayos-X de polvo, muestra una buena correspondencia con la experimental.

La imagen de alta resolución que se presenta en la Figura 6 corresponde a otro cristal de la misma fase en el eje de zona [001]. En la misma se ha dibujado la celda centrada de $5.45 \times 5.45 \text{ \AA}$ y se ha insertado una imagen calculada que presenta un buen acuerdo con la experimental para valores de $t = 40 \text{ \AA}$ de espesor y $\Delta f = -300 \text{ \AA}$ de desenfoque.

La Figura 7 muestra una imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [010]. Los espaciados medidos son de 14.2 \AA (eje c) y 5.45 \AA (eje a). Se obtiene un buen ajuste de la imagen experimental con la calculada a valores de $t = 30 \text{ \AA}$ de espesor y $\Delta f = -250 \text{ \AA}$ de desenfoque.

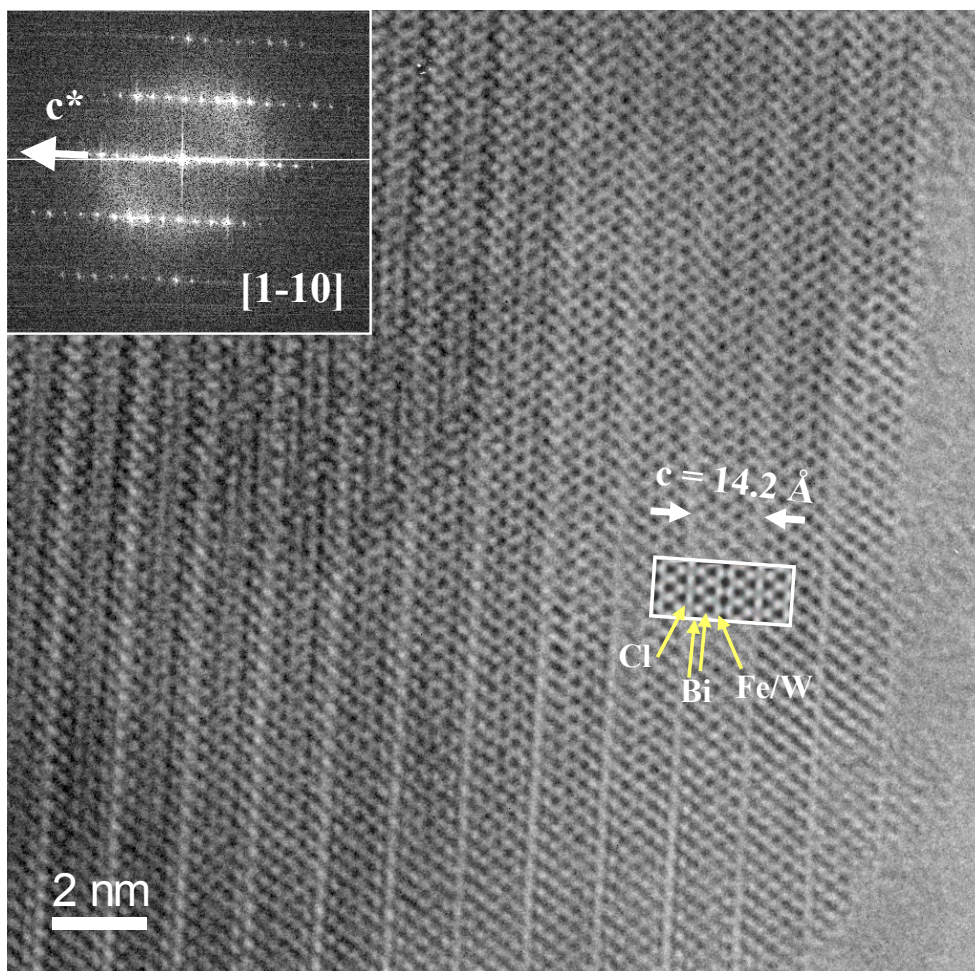


Figura 5. Imagen HREM de un cristal de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ con el haz de electrones incidente paralelo al eje de zona $[1-10]$, mostrando un buen ajuste con la imagen calculada a valores $t = 10 \text{ \AA}$ y $\Delta f = -300 \text{ \AA}$. En la parte superior izquierda se ha insertado la transformada de Fourier de la imagen.

La micrografía corresponde un cristal bien ordenado. En dicha imagen se puede observar como se apilan las láminas de Aurivillius y Sillén, ya que las filas de puntos más claros corresponden a la capa de aniones cloro del bloque Sillén, los más oscuros a los bismutos y los intermedio a la capa de octaedros $(\text{Fe/W})\text{O}_6$, como se indica en la Figura 7.

Otros cristales de la misma muestra en el mismo eje de zona $[010]$ (ver Figura 8) muestran zonas con un contraste distinto (claro-oscuro-claro-...), marcado con flechas amarillas en la micrografía, que parece ser el responsable del alargamiento (*streaking*) de máximos a lo largo de c^* en las filas de máximos $h0l$: $h = 2n+1$ de la transformada de Fourier, que ya habíamos observado en el estudio de difracción.

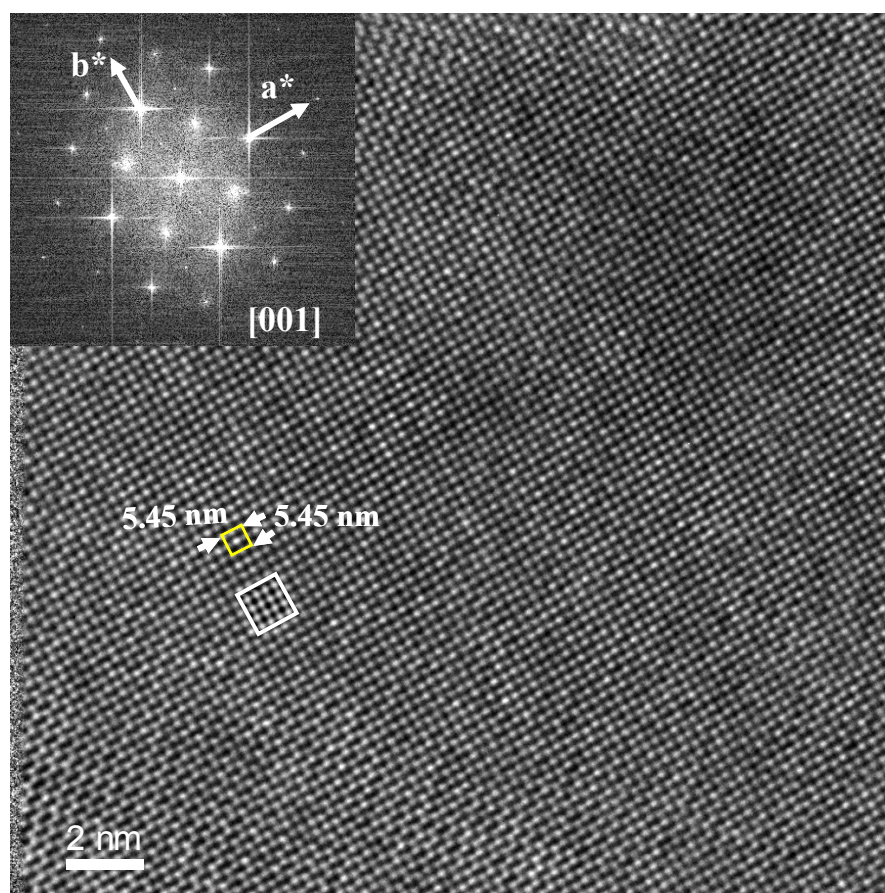


Figura 6. Imagen HREM de un cristal de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ realizada en el eje de zona $[001]$, mostrando un buen ajuste con la imagen calculada a valores $t = 40 \text{ \AA}$ y $\Delta f = -300 \text{ \AA}$. En la micrografía se ha dibujado la celda centrada de $5.45 \times 5.45 \text{ \AA}$ en color amarillo.

Esta variación de contraste se localiza en la hilera que corresponde a la capa de octaedros del bloque Aurivillius, por lo que podría deberse a un ordenamiento de los cationes Fe^{+3} y W^{+6} en dicha capa según la secuencia: $-\text{FeO}_6-\text{WO}_6-\text{FeO}_6-\text{WO}_6-$ que originaría una disminución de la simetría.

La relación grupo-subgrupos debida a una disminución en la simetría para el grupo espacial $Cm2m$ se muestra en el diagrama de Bärnighausen [8,9] representado en la Figura 9.

En la rama de la izquierda se representan los subgrupos de tipo t_2 (*translationengleiche* de orden 2), es decir, subgrupos que mantienen la celda unidad del supergrupo y en los que la reducción de simetría viene acompañada de la pérdida de elementos de simetría o reducción de la multiplicidad de los ejes de simetría. Esto implica una transición a una clase cristalina diferente, en nuestro caso $m2m \Rightarrow m$ ó 2 .

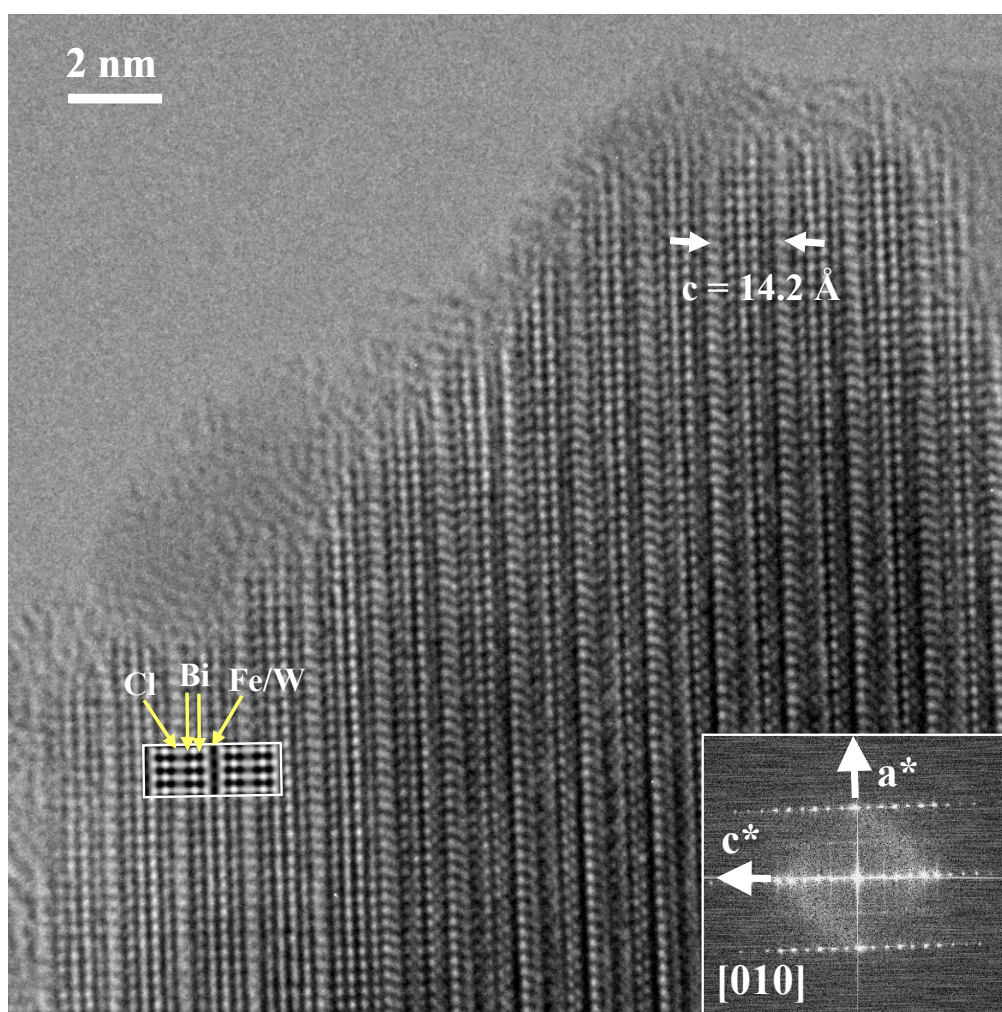


Figura 7. Imagen HREM en el eje de zona [010] en la que se ha insertado una imagen simulada a valores $t = 30 \text{ Å}$ y $\Delta f = -250 \text{ Å}$.

Las otra dos ramas del diagrama representan los subgrupos tipo k_2 (*klassengleiche* de orden 2). Estos subgrupos pertenecen a la misma clase cristalina, produciéndose la reducción de simetría por pérdida de simetría traslacional, bien mediante aumento de la celda unidad ($c' = 2c$ en nuestro caso) o por descentraje de la celda unidad ($C \Rightarrow P$).

En el caso que nos ocupa, la imagen HREM de la Figura 8 nos indica un ordenamiento catiónico en la posición octaédrica de la perovskita que no conduce a un doblaje del parámetro c , y que provoca una pérdida del centraje C de la celda original. De los posibles subgrupos de tipo k_2 , el único que permite un desdoblamiento de la posición original $2a$ en dos posiciones independientes ($1a$ y $1b$) es el subgrupo $Pm2m$. De esta manera podemos obtener el modelo estructural para la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ que se recoge en la Tabla 2.

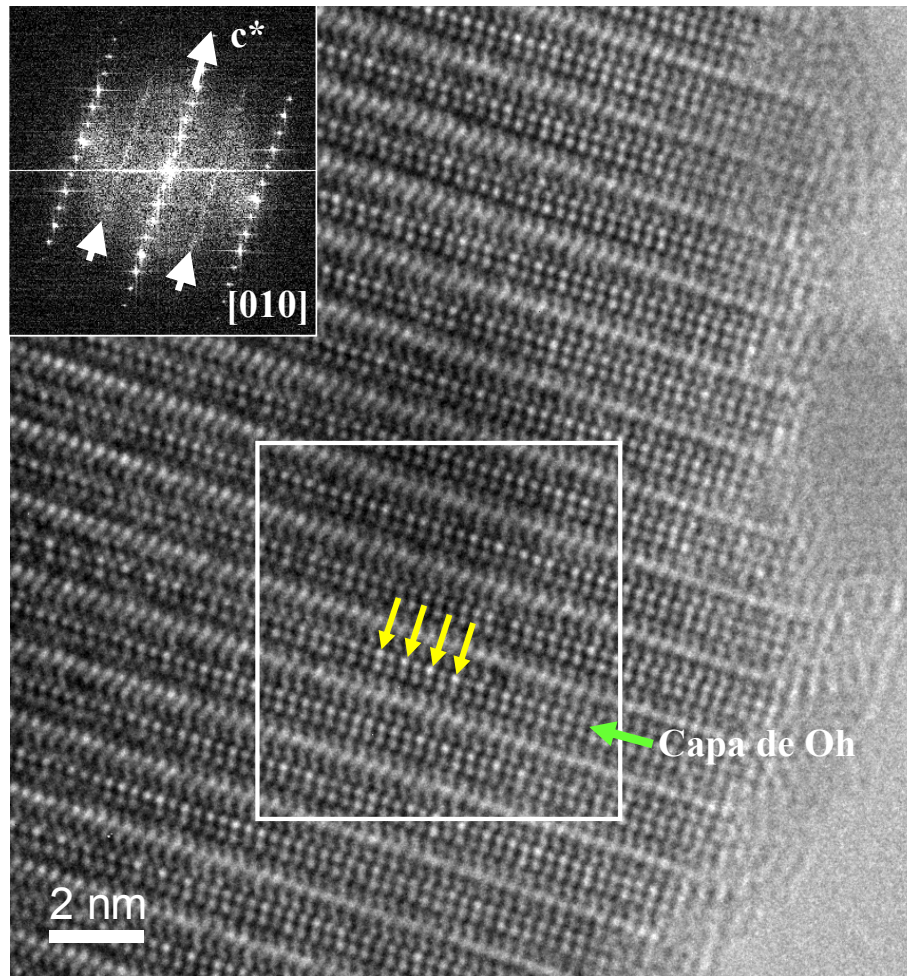


Figura 8. Imagen HREM en el eje de zona [010]. Obsérvese la variación de contraste en la hilera que produce un doblaje (indicado con flechas amarillas) correspondiente a la capa de octaedros (señalada con flecha verde) responsable del *streaking* marcado con flechas en la transformada de Fourier.

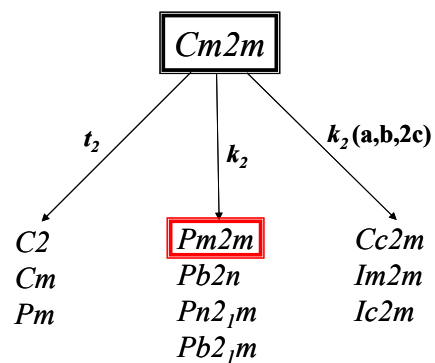


Figura 9. Diagrama en árbol de Barnighausen mostrando las relaciones grupo-subgrupo para el grupo espacial $Cm2m$.

Tabla 2. Coordenadas obtenidas para la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ en el subgrupo $Pm2m$.

Átomo	Wyck.	x	y	z
Bi1	2e	0.003	0.635	0
Bi2	2f	0.503	0.365	0.5
Bi3	2e	0.525	0.817	0
Bi4	2f	0.025	0.183	0.5
W	1a	0.015	0	0
Fe	1b	0.515	0	0.5
Cl1	1c	0.515	0.5	0
Cl2	1d	0.015	0.5	0.5
O1	2e	0.885	0.886	0
O2	2f	0.385	0.114	0.5
O3	2g	0.226	0	0.252
O4	2g	0.726	0	0.248
O5	4i	0.269	0.292	0.222
O6	4i	0.769	0.708	0.72

La Figura 10a, muestra la imagen filtrada de la Figura 8 sin incluir la intensidad difractada difusa (*streaking*), en la que se ha insertado la imagen calculada empleando el modelo para el grupo espacial $Cm2m$ que implica desorden catiónico en la capa MO_4 (véase la estructura proyectada dibujada a la derecha de la imagen), apreciándose una buena correspondencia entre ambas. Por otro lado, la Figura 10b muestra la misma imagen filtrada pero incluyendo la intensidad difractada difusa (*streaking*). En este caso la imagen simulada corresponde al modelo determinado para el ordenamiento de los cationes Fe^{+3} y W^{+6} (véase el modelo estructural dibujado junto a la imagen) en el subgrupo $Pm2m$ observándose una buena correspondencia entre la imagen experimental y la simulada para valores de desenfoque $\Delta f = -250 \text{ \AA}$ y grosor $t = 120 \text{ \AA}$.

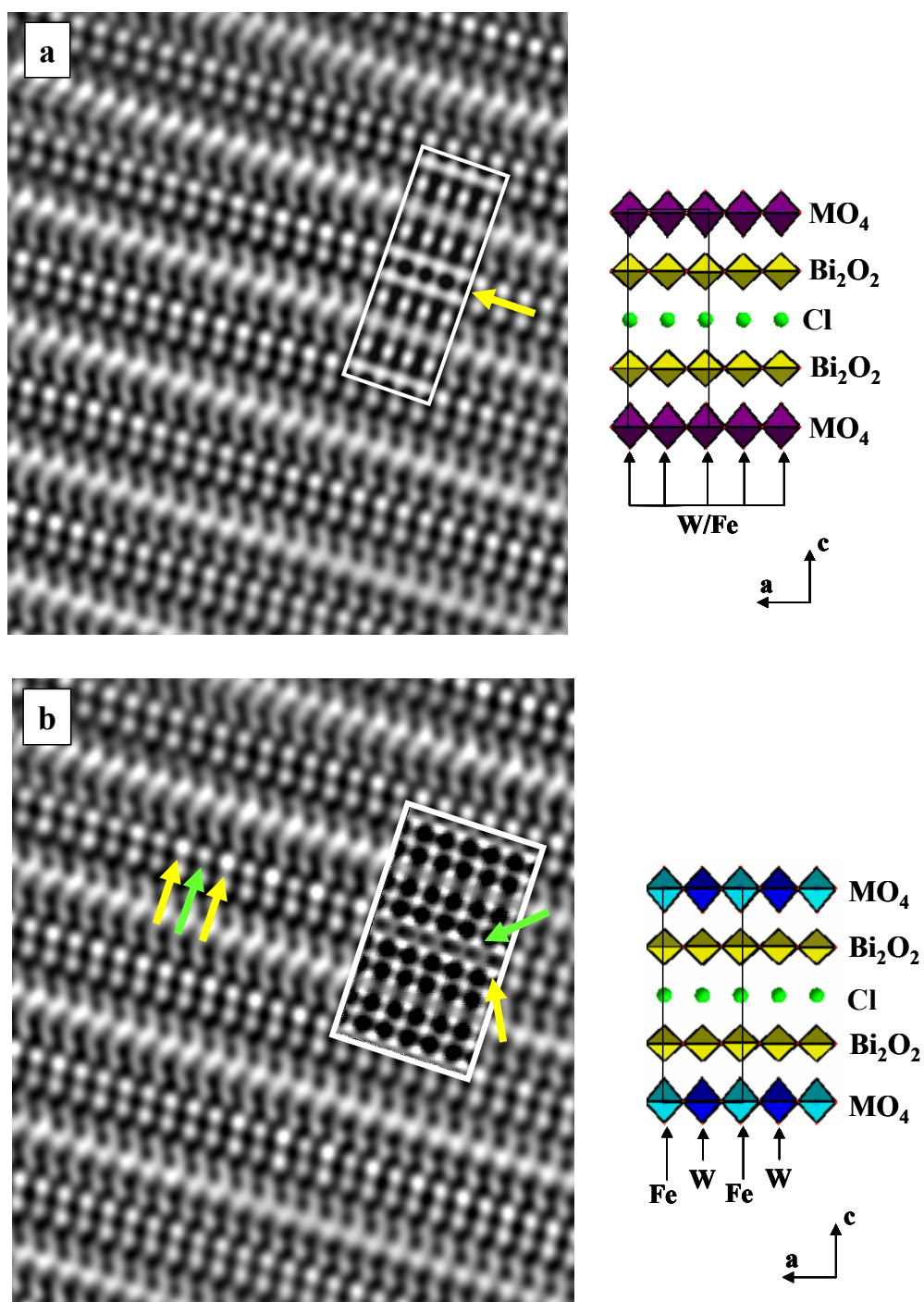


Figura 10. a) Procesado digital de la región encuadrada en la Figura 8 sin considerar el *streaking* mostrando un buen acuerdo con una imagen calculada en el grupo espacial $Cm2m$. La flecha amarilla indica el bloque de octaedros b) Mismo procesado teniendo en cuenta el *streaking*. En este caso la imagen calculada corresponde al subgrupo $Pm2m$ que tiene en cuenta el orden catiónico. Las flechas amarilla y verde indican el contraste distinto debido al ordenamiento Fe-W. Junto a las imágenes se han dibujado los modelos estructurales para cada uno de los grupos espaciales.

4.4.3.2 Fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$

El difractograma de rayos X de polvo que se muestra en la Figura 11 es similar al obtenido para la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$, sin embargo en esta muestra se han detectado dos impurezas: Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$, cuyos máximos más intensos se han marcado con un asterisco en el difractograma.

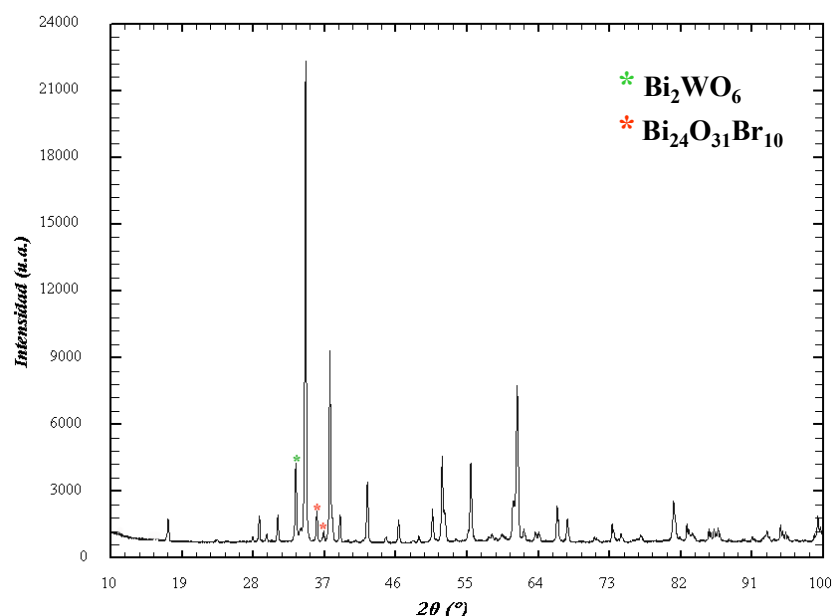


Figura 11. Diagramas de difracción de rayos-X de polvo de a fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$. Los máximos más intensos correspondientes a las impurezas Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ se han marcado con asteriscos.

El análisis composicional mediante datos de XEDS efectuados sobre 9 cristales correspondientes a esta fase muestran una composición media $\text{Bi}_{3.95(4)}\text{Fe}_{0.35(3)}\text{W}_{0.67(2)}\text{Br}_{1.02(2)}$ de acuerdo con la nominal de partida. Para confirmar el estado de oxidación del Fe^{+3} y/o la presencia de algún fenómeno cooperativo, se ha medido la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el margen entre 2 y 300 K a un campo aplicado de 1000 Oe. En la Figura 12 se observa un comportamiento paramagnético en todo el rango de temperatura. En dicha figura se ha insertado la gráfica que representa la variación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. El ajuste a la Ley de Curie-Weiss en la parte superior nos da un valor de $5.82 \mu_B$.

La fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ sólo presenta un catión con momento magnético que es el Fe. El momento magnético efectivo considerando Fe^{+3} es $5.91\mu_B$ en alto espín y $1.73\mu_B$ para un estado de bajo espín. El momento experimental obtenido está por tanto

de acuerdo con la presencia de Fe en estado de oxidación +3 y alto espín, sin embargo la reducción del mismo al disminuir la temperatura se puede interpretar como una transición de alto a bajo espín, de forma análoga a lo ocurrido en el caso de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$.

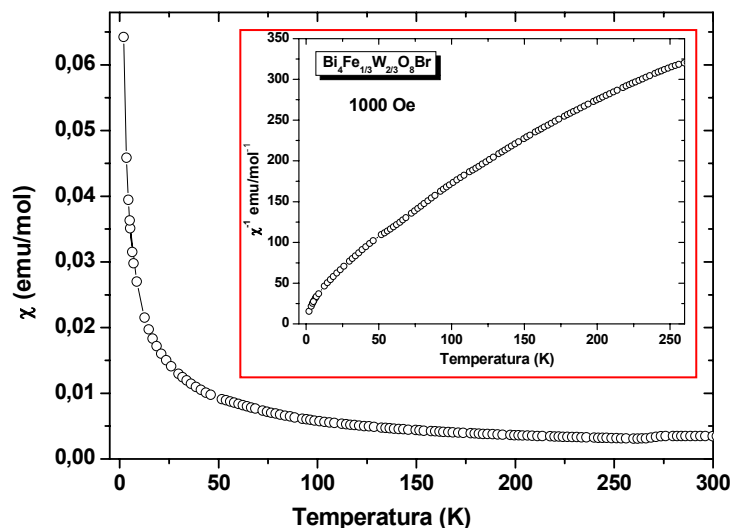


Figura 12. Curva de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. La gráfica insertada corresponde a la curva χ^{-1} de la muestra.

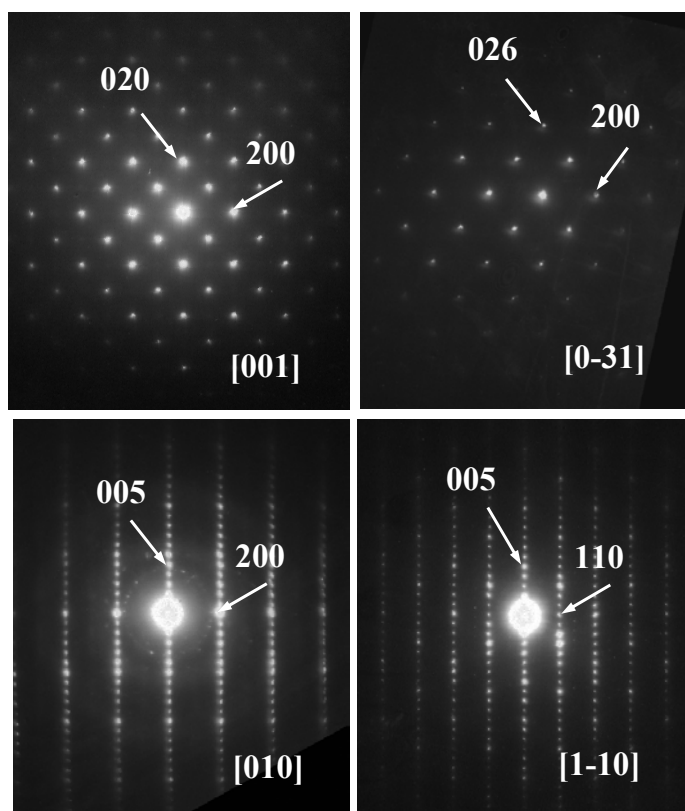


Figura 13. Diagramas SAED en los ejes de zona [001], [0-31], [010] y [1-10] de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$.

El estudio mediante SAED en los ejes de zona [001], [0-31], [010] y [1-10] (Figura 13) nos permite determinar una celda pseudotetragonal con parámetros reticulares $a \approx b \approx a_p\sqrt{2} \approx 5.4 \text{ \AA}$ y $c \approx 14.4 \text{ \AA}$ en el grupo espacial $Cm2m$ y que por tanto sería isoestructural con la fase que contiene cloro. La ausencia de reflexiones extra o alargamiento de máximos nos indica además que se trata de una estructura bien ordenada. A partir de los datos de rayos-X de polvo se han refinado los parámetros reticulares medidos mediante SAED, resultando unos valores de $a = 5.479(2) \text{ \AA}$, $b = 5.479(7) \text{ \AA}$ y $c = 14.554(1)$.

Con objeto de analizar la microestructura del nuevo intercrecimiento sintetizado, se ha llevado a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de alta resolución.

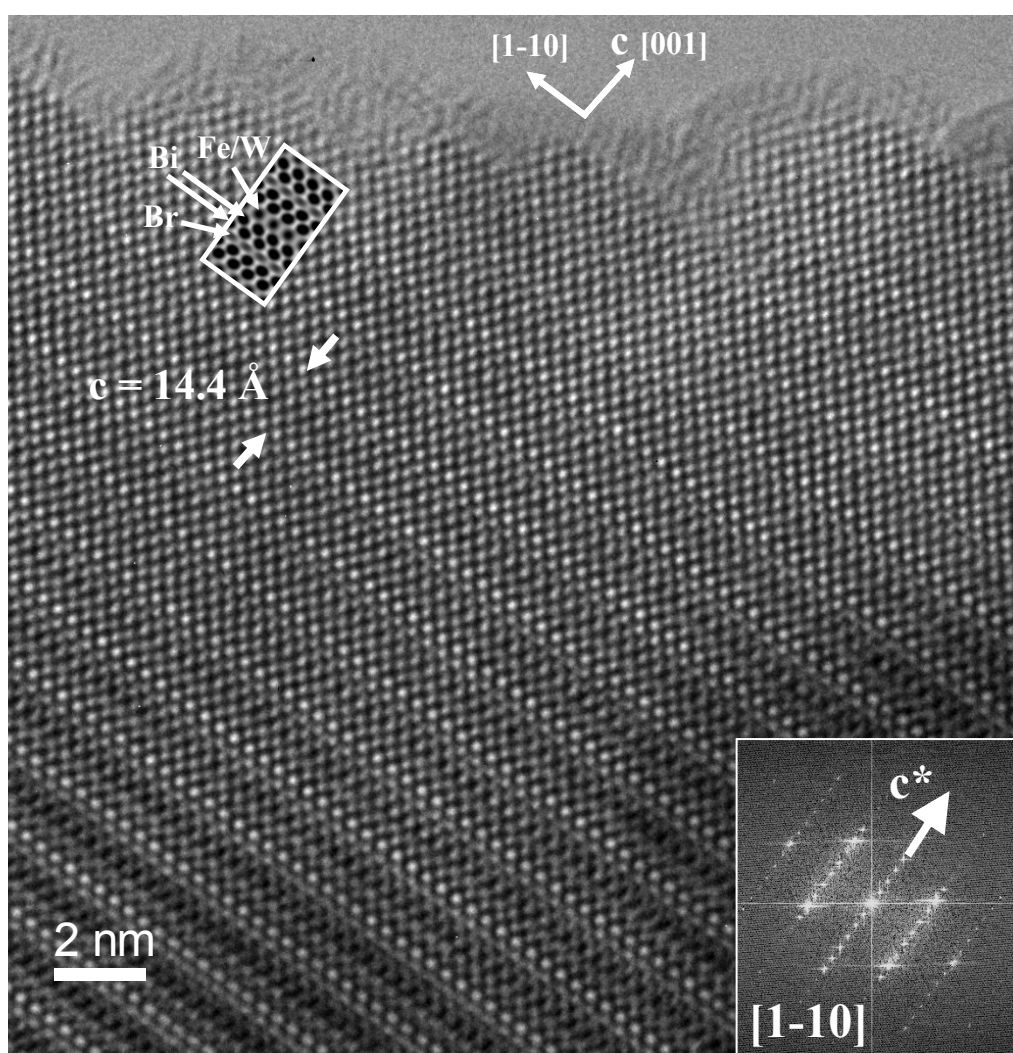


Figura 14. Imagen HREM de un cristal de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ en el eje de zona [1-10], mostrando un buen ajuste con la imagen calculada a valores $t = 50 \text{ \AA}$ y $\Delta f = -275 \text{ \AA}$.

La Figura 14 corresponde a la imagen de alta resolución de un cristal muy delgado en el eje de zona [1-10]. La métrica observada de 14.4 Å corresponde al eje c o eje de apilamiento de los bloques Sillén-Aurivillius.

En esta nueva fase, dado que el cloro ha sido sustituido por el bromo, cuyo número atómico es superior, su localización en la imagen no es tan evidente como en las fases con cloro.

Sin embargo analizando minuciosamente la imagen y fijándonos en las zonas más gruesas del cristal, podemos asignar la hilera de puntos más claros al Br a cuyos lados se apilan en forma de zig-zag las capas Bi_2O_2 y una nueva hilera de puntos oscuros que corresponderían al bloque de octaedros $(\text{Fe/W})\text{O}_6$.

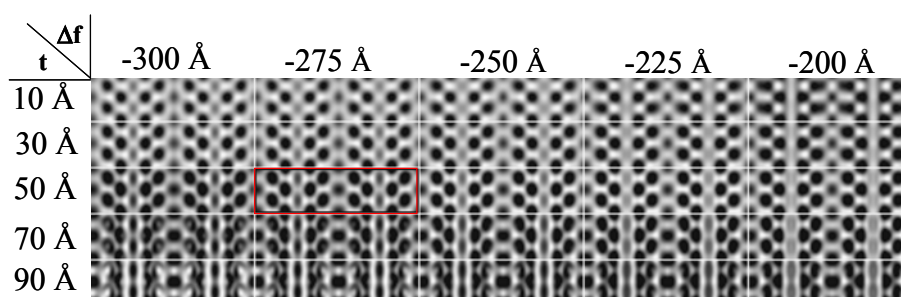


Figura 15. Imágenes HREM simuladas en el eje de zona [1-10] para los valores de Δf y t indicados. La encuadrada en rojo es la que mejor se ajusta a la imagen experimental mostrada en la Figura 14.

Dado que esta nueva fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ es isoestructural al compuesto $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$, analizado previamente en este capítulo, se ha utilizado el modelo estructural refinado de esta fase para simular las imágenes de alta resolución. Así, en la Figura 15 se observan las imágenes calculadas a valores de foco entre -300 y -200 Å y grosores comprendidos entre 10-90 Å. De todas estas imágenes la que mejor se ajusta a la experimental (véase la imagen insertada en la Figura 14) se ha encuadrado en rojo y corresponde a valores de desenfoque $\Delta f = -275$ Å y grosor $t = 50$ Å.

La Figura 16 muestra una imagen de HREM de un cristal de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ en el eje de zona [010]. De nuevo puede observarse un cristal bien ordenado como ya habíamos anticipado en el estudio de difracción.

En la misma imagen se ha insertado una simulación que muestra un buen ajuste a valores de desenfoque $\Delta f = -300$ Å y grosor $t = 70$ Å con la imagen experimental. Estos datos confirman la relación isoestructural entre las fases $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ y $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$.

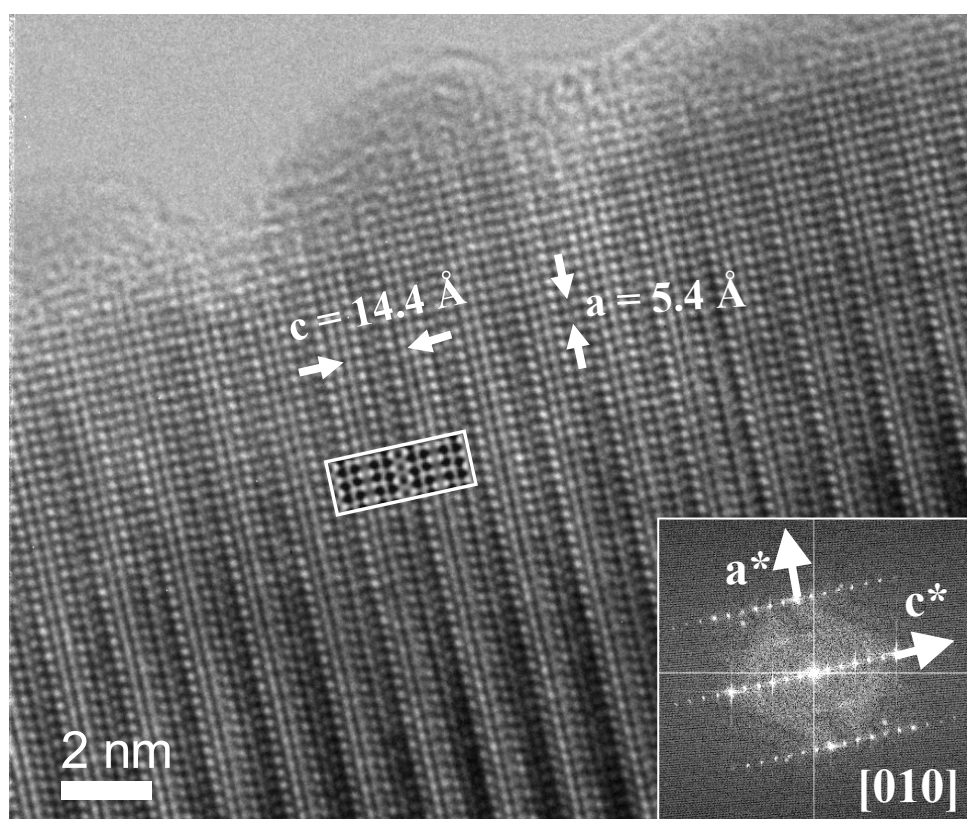


Figura 16. Imagen HREM de un cristal de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ en el eje de zona $[010]$ en la que se ha insertado una imagen simulada a valores $t = 70 \text{ \AA}$ y $\Delta f = -300 \text{ \AA}$.

4.4.3.3 Nuevas fases $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_6)_n$

Como se ha señalado en el apartado correspondiente a la síntesis, al no haber podido obtenerse una fase completamente pura, se intentó crecer monocristales tratando una porción de la muestra a altas temperaturas (1200°C) en tubo cerrado de platino. A pesar de que se obtuvieron monocristales, su tamaño era demasiado pequeño para obtener datos mediante difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, el estudio mediante microscopía electrónica nos ha permitido detectar además de la fase mayoritaria de partida, cristales de la misma con defectos extensos y una nueva fase con estructura modulada.

En este apartado se van a describir los defectos extensos que como se verá a continuación, están muy relacionados desde el punto de vista estructural con otra fase estudiada en esta memoria (véase **Capítulo 4.3**).

Así, en la Figura 17 se muestra una imagen de alta resolución de un cristal el eje de zona $[1-10]$ con defectos extensos. La transformada de Fourier insertada en la

imagen presenta un diagrama similar al de la fase ordenada, con un alargamiento de los máximos a lo largo de c^* , indicando la presencia de desorden a lo largo del eje c , como se ve al contraste.

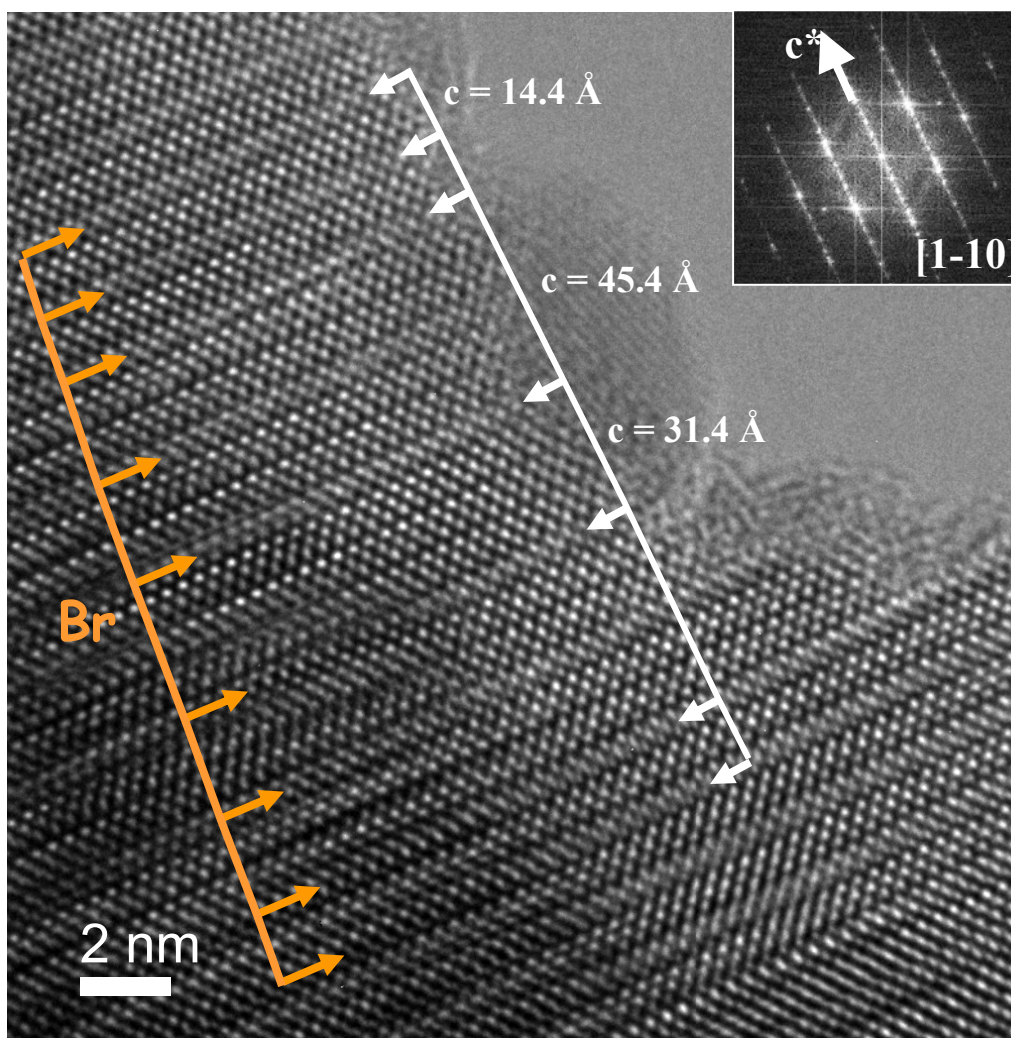


Figura 17. Imagen HREM en el eje de zona $[1-10]$ en la que se observan los miembros $n = 1-3$ de la familia de composición general $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_6)_n$. La barra de flechas blancas indica las diferentes celdas unidad, en forma desordenada, presentes en la imagen mientras que la de flechas naranjas señala las capas de Br.

En la parte inferior y superior del cristal se miden celdas unidad de 14.4 \AA entre las capas de bromo, más claras que el resto, correspondientes a la fase ordenada $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$. En la misma imagen también se observan celdas unidad de 31.4 \AA y 45.4 \AA . Esta situación es análoga a la observada en el estudio estructural de la fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$, en la que estos defectos extensos se han podido justificar mediante la sustitución de una capa de halógeno por n bloques $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{MO}_{4-\delta}]$ dando lugar a una

nueva familia de compuestos, que en este caso se describirían como el intercrecimiento de un bloque $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br}]$ y n bloques $[\text{Bi}_2(\text{W}/\text{Fe})\text{O}_6]$ como se indica en la Tabla 4.

La existencia de los tres primeros miembros de esta familia se comprueba en la imagen de la Figura 17 donde coexisten los miembros $n = 1, 2$ y 3 cuyos modelos estructurales se presentan en la Figura 18.

Tabla 4. Fases 1-3 de la familia de nuevos intercrecimientos

n	Formula	Relación W:Fe	Eje c (Å)
1	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_6)$	2:1	14.4
2	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{W}_{4/5}\text{Fe}_{1/5}\text{O}_6)_2$	4:1	45.4
3	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/7}\text{W}_{6/7}\text{O}_6)_3$	6:1	31.4
n	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_6)_n$	2n:1	-

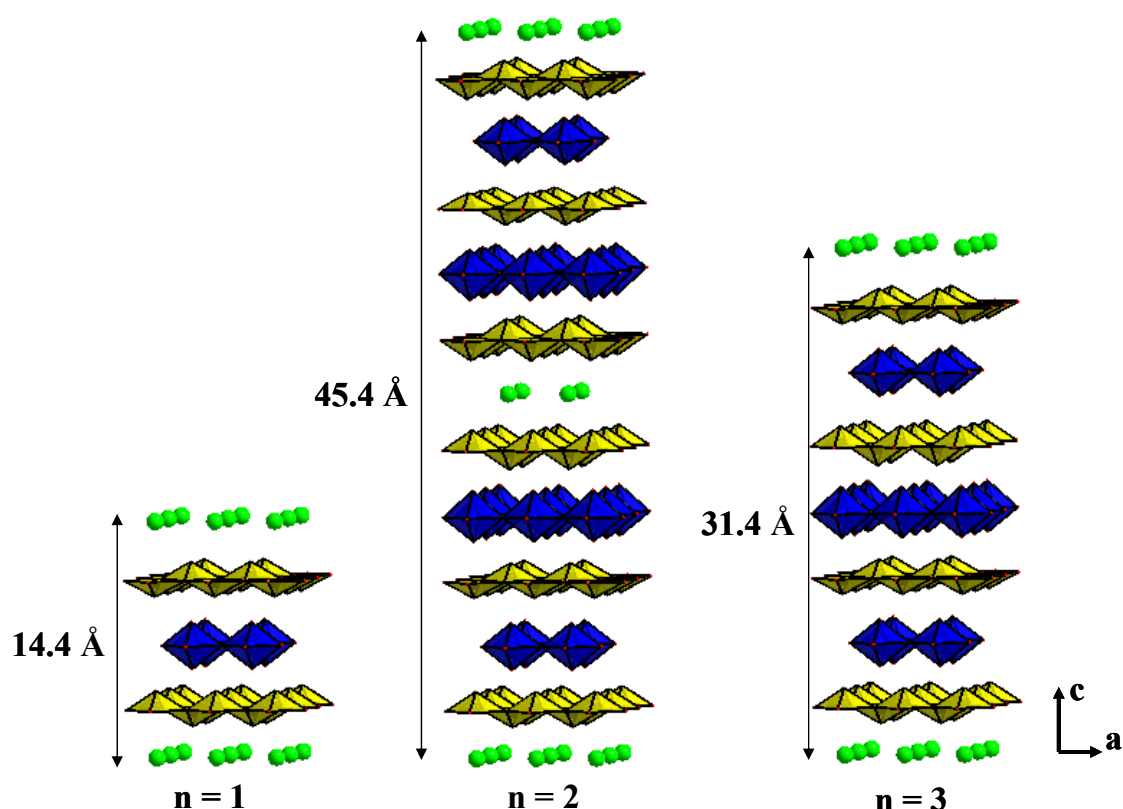


Figura 18. Modelos estructurales ideales de las fases $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_6)_n$ para valores de $n = 1, 2$ y 3 identificadas mediante HREM.

4.4.3.4 Nueva fase con estructura modulada relacionada con la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$

En la muestra tratada de composición nominal $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ tratada a altas temperaturas, junto con los cristales que presentan defectos extensos, hemos encontrado otros cristales cuyos diagramas de difracción de área seleccionada en los ejes de zona $[010]_o$, $[1-10]_o$, $[0-31]_o$ y $[001]_o^*$ se muestran en la Figura 19.

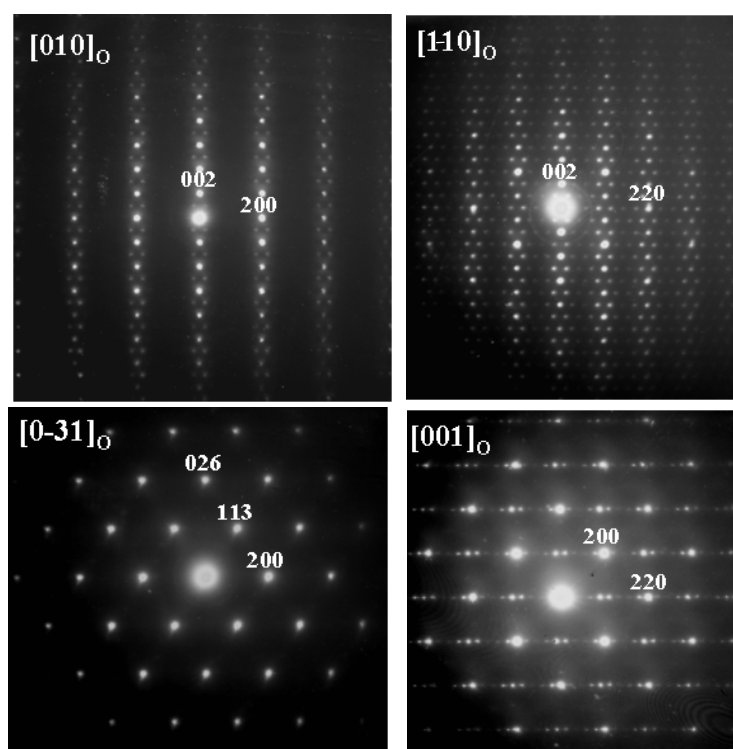


Figura 19. Diagramas SAED en los ejes de zona $[001]_o$, $[1-10]_o$, $[0-31]_o$ y $[001]_o$. La asignación de índices corresponde a la celda básica ortorrómbica indicada por el subíndice $_o^*$.

En dichos diagramas, claramente se observan dos tipos de reflexiones, unas intensas correspondientes a la estructura base o patrón y otras más débiles o satélite que son características de una estructura modulada de la estructura básica. Las reflexiones más intensas puede indexarse como pertenecientes a una celda F de parámetros $a \sim b \sim 5.4 \text{ \AA}$ y $c = 14.4 \text{ \AA}$.

Los análisis de composición mediante XEDS nos permiten determinar una composición media $\text{Bi}_{3.98(3)}\text{Fe}_{0.66(2)}\text{W}_{0.35(3)}\text{Br}_{0.99(4)}$ con una relación Fe/W 2:1 inversa a la obtenida en la fase ordenada. Este cambio de composición implica la presencia de

* El subíndice $_o$ se refiere a la celda básica ortorrómbica.

vacantes de oxígeno por lo que la composición nominal sería $\text{Bi}_4\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Br}$ ($\delta \sim 0.5$).

Si comparamos estos diagramas con los de la fase ordenada (Figura 13) nos damos cuenta que son parecidos aunque las condiciones de extinción varían según una celda centrada en el las caras F ($h+k = 2n+1$; $h+l = 2n$; $k+l = 2n+1$) manteniendo los mismos parámetros reticulares ($a \sim b \sim 5.4 \text{ \AA}$ y $c = 14.4 \text{ \AA}$).

De los posibles grupos espaciales ortorrómbicos compatibles con el centraje F , sólo son válidos los que pertenecen al grupo puntual mmm ya que como se observa en la Figura 20 la simetría ideal BF en el eje de zona $[1-10]_O$ es 2mm , únicamente compatible con dicho grupo puntual $[10]$.

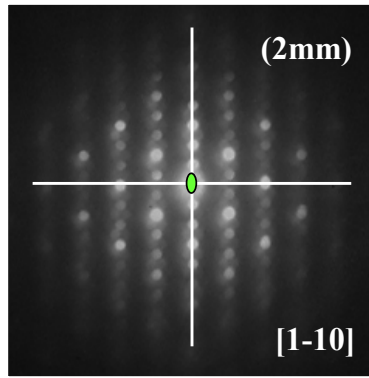


Figura 20. Diagrama de microdifracción en el eje de zona $[1-10]$. Claramente se muestra la simetría 2mm en BF (Bright Field ó de la zona de Laue de orden cero).

Para el grupo puntual mmm , el único grupo espacial que es compatible con las condiciones de extinción observadas es el $Fmmm$.

Los diagramas de la Figura 19 se pueden indexar en términos de un conjunto de reflexiones intensas características de la estructura media básica, y un conjunto de reflexiones satélite más débiles mediante el vector $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ [11,12], siendo m un número entero y \mathbf{q} el vector de modulación primario definido como $\mathbf{q} = \chi(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*) = \chi[1-10]$.

Para poder definir el grupo superespacial $(3n + 1)$ debemos definir una nueva celda de manera que el vector de modulación se pueda reescribir como $\mathbf{q} = \chi\mathbf{c}^*$ de acuerdo con las Tablas Internacionales de Cristalografía [13]. Para ello hay que cambiar el sistema de coordenadas de la celda básica, que dando lugar al grupo espacial $Immm$, mediante la siguiente matriz de transformación:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{ort} \\ b_{ort} \\ c_{ort} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{mod}$$

dando lugar a una celda de parámetros $a_{mod} = 14.4 \text{ \AA}$, $b_{mod} = 3.8 \text{ \AA}$ y $c_{mod} = (1/\gamma)3.8 \text{ \AA}$.

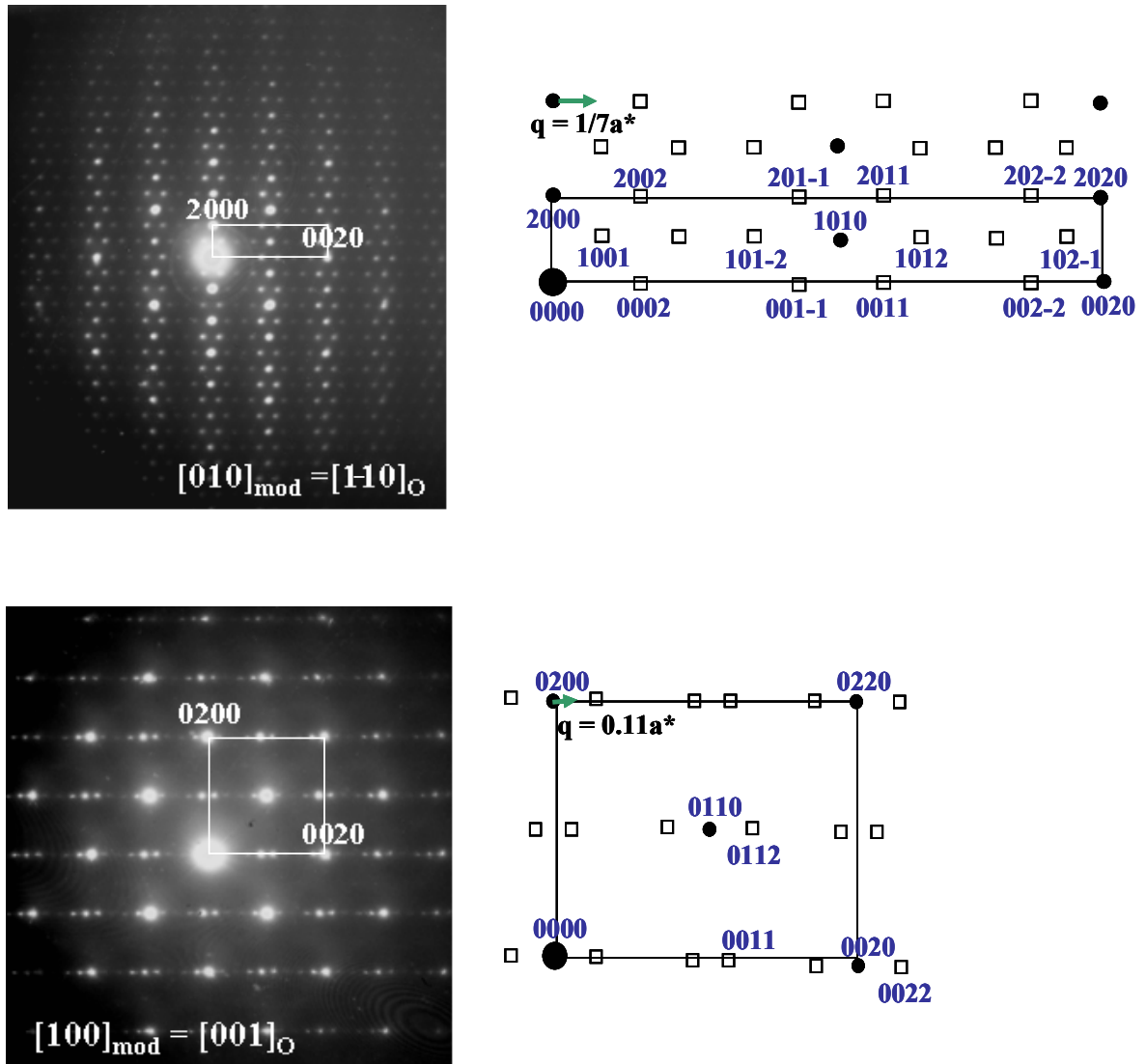


Figura 21. Diagramas SAED en los ejes de zona $[010]_{mod} = [1-10]_O$ y $[100]_{mod} = [001]_O$. Junto a ellos se han dibujado los esquemas de asignación de índices en la nueva celda. Las reflexiones básicas corresponden a los círculos negros, mientras que las satélite se han dibujado como cuadrados vacíos.

En la Figura 21 se recogen los diagramas de difracción en los ejes de zona $[010]_{mod} = [1-10]_O$ y $[100]_{mod} = [001]_O$ junto con los respectivos esquemas de asignación de índices en el supergrupo de cuatro dimensiones.

Las condiciones de extinción observadas son:

$$hklm: h + k + l + m = 2n + l$$

Estas condiciones únicamente son compatibles con el supergrupo espacial $Immm(00\gamma)$ n° 71.1.

En dichos esquemas se ha marcado el vector de modulación. Se ha observado que dicho vector presenta valores distintos en cristales diferentes [14]. Así, en el eje de zona $[010]_{\text{mod}}$ la modulación es conmensurable con un valor $\gamma = 1/7$ mientras que en el cristal al que pertenece el eje de zona $[100]_{\text{mod}}$ es inconmensurable con $\gamma = 0.11$. Este fenómeno también se ha observado en el estudio de las ferritas $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+\delta}$ [15,16]. Por otro lado, si nos fijamos en el diagrama correspondiente al eje de zona $[010]_{\text{mod}}$ nos damos cuenta que a altos valores de $h0l$ la intensidad de las reflexiones básicas disminuye mientras que la de las satélites aumenta relativamente. Esta observación nos indica que la modulación presenta una importante componente desplazativa transversal a lo largo de c_{mod} [17].

La Figura 22 muestra una imagen de alta resolución procesada en el eje de zona $[010]_{\text{mod}}$ con un valor de la modulación $\gamma = 0.11$. Para procesar la imagen experimental se ha sumado la imagen correspondiente a la IFFT seleccionando únicamente los máximos de la celda base más tres veces la IFFT correspondiente a las satélites lo que permite ver con mejor claridad los efectos de la modulación.

Si nos fijamos en la IFFT de la celda base la métrica observada es evidentemente $3.8 \text{ \AA} \times 14.4 \text{ \AA}$. Sin embargo lo que más nos llama la atención es que resulta imposible diferenciar la capa de octaedros de la capa de Br señaladas con flechas amarillas. Esto no sucede en las imágenes de las fases de Sillén-Aurivillius estudiadas previamente.

Vemos que al sumar la imagen correspondiente a la modulación se observan diferencias en esas hileras. Las más oscuras corresponden a las capas Bi_2O_2 que claramente se distinguen en la IFFT de la celda base, sin embargo en la hilera restante que correspondería a la capa de octaedros y de Br, vemos ahora que se alternan una serie de cinco puntos claros con otros cuatro más oscuros, dando lugar a una supercelda de $14.4 \text{ \AA} \times \sim 34.2 \text{ \AA}$.

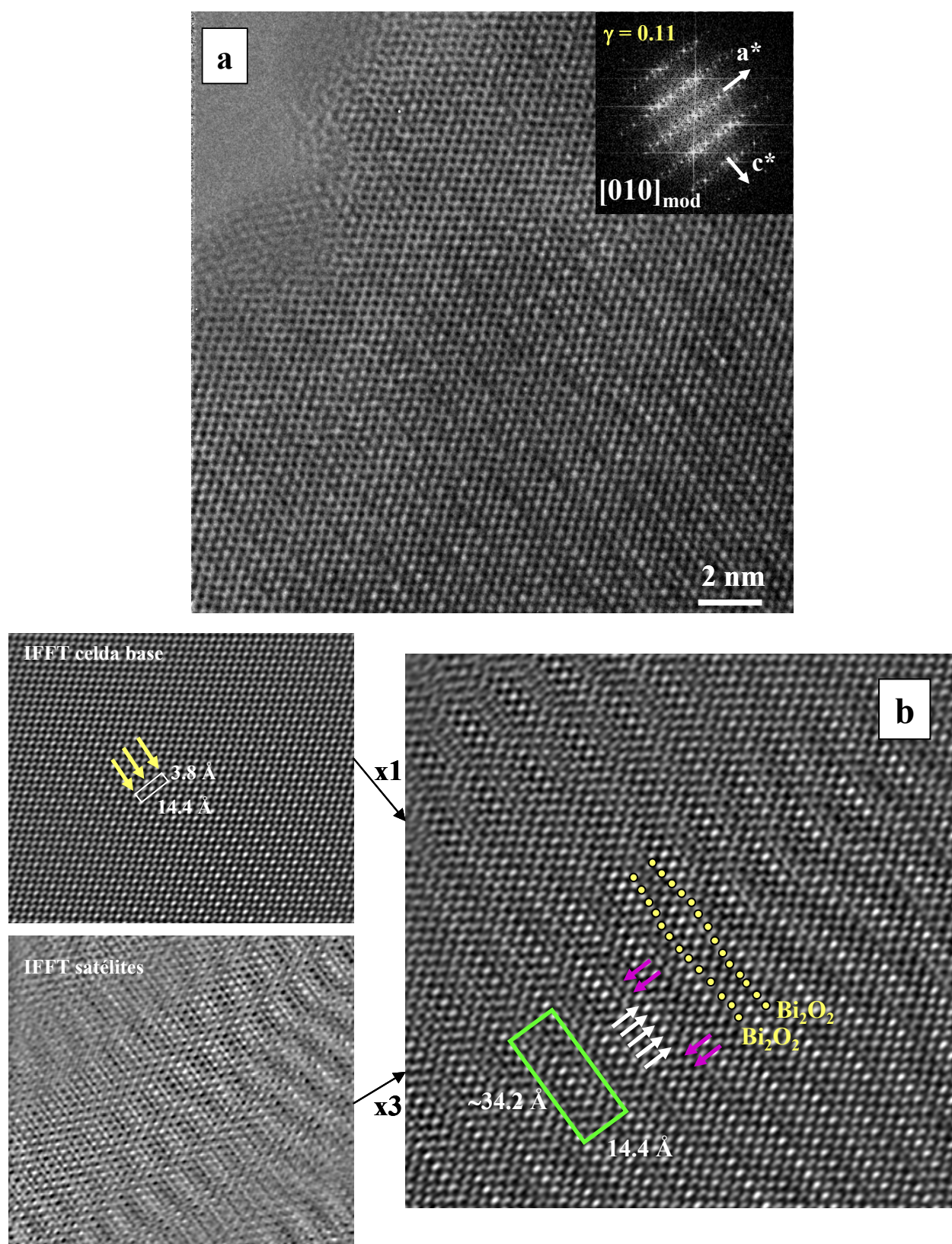


Figura 22. a) Imagen HREM en el eje de zona $[010]_{\text{mod}}$ para $\gamma = 0.11$. b) Imagen procesada correspondiente a la suma de la IFFT de la celda base y tres veces la IFFT de la modulación (mostradas a la izquierda) con objeto de ver su efecto con más intensidad.

Podemos identificar los puntos más claros con Br y los más oscuros con los octaedros (Fe/W)O₆ de forma que se produce una alternancia de bloques de halógeno con bloques de octaedros que permiten acomodar las vacantes de oxígeno a través de la unión entre bloques (Fe/W)O₅-Br, es decir, uno de los vértices del octaedro es ahora un átomo de Br. Un ordenamiento en bloques similar se ha observado en el sistema Bi-Sr-Fe-O [18].

En la Figura 23, se muestra un esquema de esta estructura en bloques. En rojo se ha encuadrado la celda básica original y en negro la supercelda originada por el ordenamiento de 5 Br con 4 octaedros a lo largo de *c*, dando lugar a la superestructura de orden 9 definida por el valor de la modulación ($1/0.11 \sim 9$).

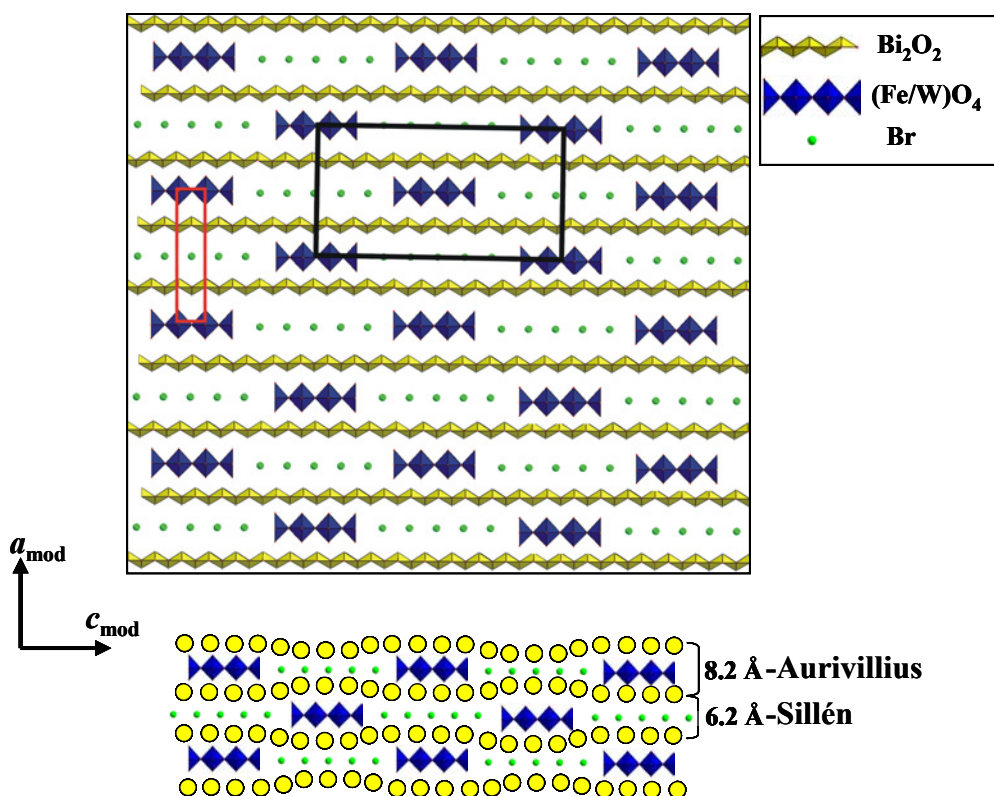


Figura 23. En la parte superior se ha dibujado el modelo estructural que justifica la forma en que se acomoda la modulación estructural composicional, mientras que en la parte inferior se presenta el modelo para la modulación estructural desplazativa.

Ya habíamos comentado en el estudio mediante difracción de electrones que además de la modulación composicional, la estructura presenta una importante componente desplazativa. Esta componente puede verse claramente en la imagen de la Figura 22 en la que la capa Bi_2O_2 presenta un desplazamiento transversal ondulatorio a lo largo de *c*.

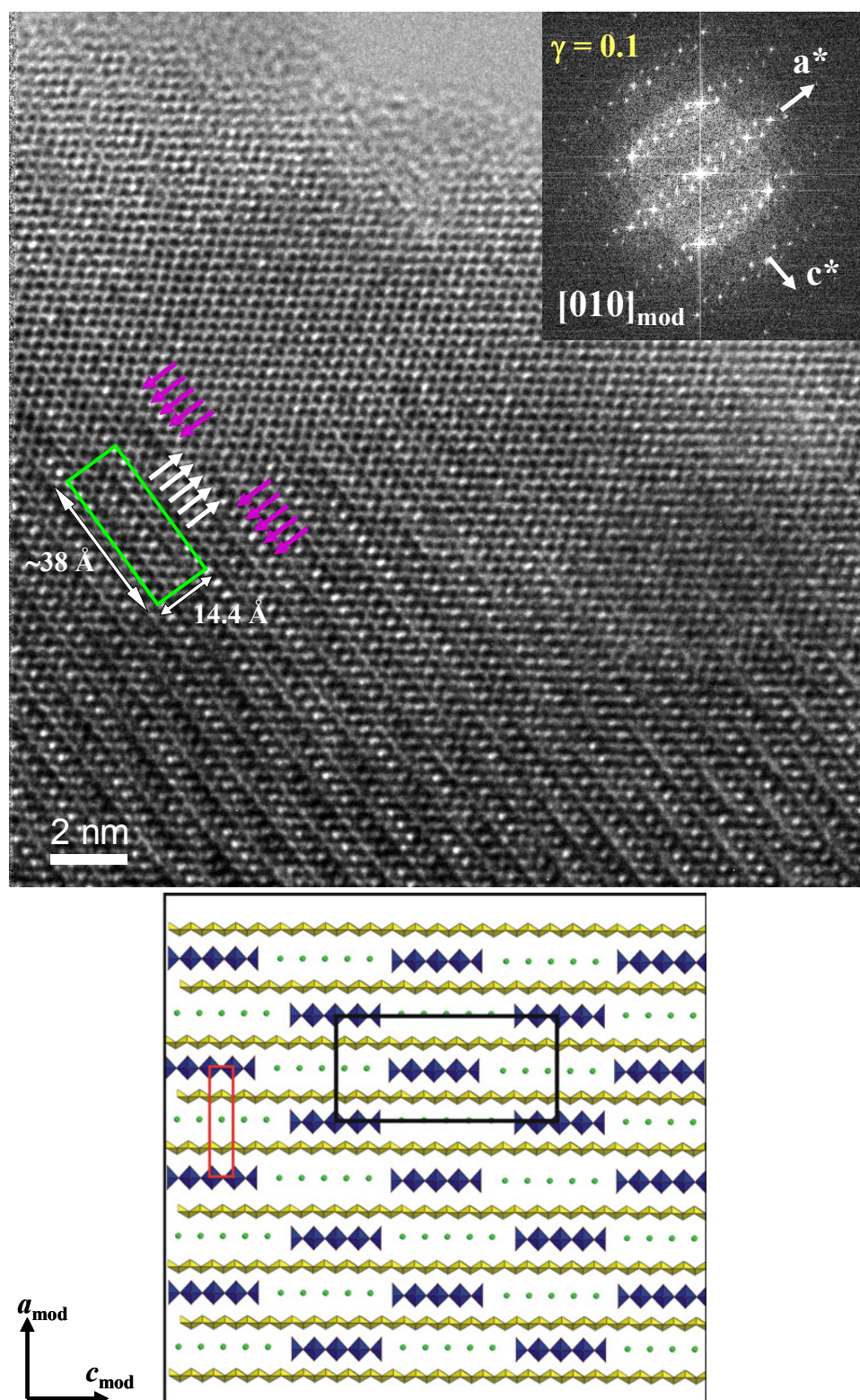


Figura 24. Imagen experimental HREM en el eje de zona $[010]_{\text{mod}}$ para $\gamma \sim 0.10$, es decir correspondiente al ordenamiento de 5 Br y 5 octaedros como se muestra en el esquema de la parte inferior. Véase que en la imagen experimental sin procesar la modulación desplazativa es más difícil de observar.

El modelo esquemático de esta modulación estructural se muestra en la Figura 23 y su puede explicar de la siguiente forma:

Ya que las vacantes de oxígeno se pueden acomodar mediante la formación de uniones halógeno-octaedro, hay que resaltar que el espesor del bloque de composición $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{-(Fe/W)O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_2$ es de 8.2 Å (Aurivillius), mientras que el del bloque de composición $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{-Br-Bi}_2\text{O}_2$ es de 6.2 Å (Sillén). Este desajuste lateral de capas se acomoda mediante el desplazamiento sinusoidal de las capas Bi_2O_2 como se muestra tanto en la imagen como en el esquema y que también ocurre en los superconductores de alta temperatura [19,20].

En el estudio mediante difracción hemos observado que el valor de γ variaba en de cristal a cristal ($\gamma \sim 0.10\text{-}0.15$), comportamiento típico de estructuras moduladas de composición presentes en diferentes sistemas, como sucede en los sulfuros de yterbio [14]. Ya hemos visto que esta variación debe ser función del orden entre los bloques de halógeno y octaedro. Esta hipótesis se confirma en la Figura 24, que corresponde al mismo eje de zona pero para un valor de $\gamma = 0.10$, lo que equivale a una superestructura de orden 10 a lo largo de c y que como se observa en la imagen corresponde al ordenamiento de 5 Br con 5 octaedros $(\text{Fe/W})\text{O}_6$. En dicha imagen se ha dibujado la supercelda de 14.4 Å x ~38 Å y en la parte inferior se muestra un esquema de la estructura en bloques para este valor de la modulación.

4.4.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha presentado la síntesis de dos nuevas fases Sillén-Aurivillius y su caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión y técnicas asociadas.

En la fase de composición nominal $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$, se ha comprobado mediante alta resolución y simulación de imágenes la presencia de zonas en las que se produce un ordenamiento local de los cationes Fe^{+3} y W^{+6} en la capa de octaedros del bloque Aurivillius dando lugar a una cambio de simetría.

Por su parte la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ aun siendo isoestructural con la fase de cloro, no presenta este comportamiento y se muestra como una estructura bien ordenada. Sin embargo el tratamiento a altas temperaturas de la misma produce cristales con defectos extensos que al ordenarse pueden dar lugar a la formación de nuevas superestructuras. Estas fases se pueden describir como una nueva familia de compuestos de fórmula

general $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{O}_6)_n$ del mismo tipo que la descrita en el estudio de la fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$. Junto con estas superestructuras se ha caracterizado una fase modulada que tiene como origen el acomodamiento de las vacantes de oxígeno formando estructuras en bloques, en los que la modulación define el número de bloques bromo y $(\text{Fe}/\text{W})\text{O}_4$ que se alternan. Como consecuencia de este ordenamiento se genera una modulación desplazativa en las capas Bi_2O_2 con el fin de eliminar las tensiones debidas al desajuste lateral de dichos bloques.

4.4.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shannon R.D., Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [2] Ackerman J.F., J. Solid State Chem. 62 (1986) 92.
- [3] Brauer G., Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Academic Press Inc.: London, UK, 1963, p 624.
- [4] Program Fullprof.2k (Version 1.9c, May 2001, LLB, J. Rodriguez Carvajal).
- [5] Program NCEMSS (X-Window Version 1.8, December 2000, R. Kilaar).
- [6] Carlin R. L., Magnetochemistry, Ed. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1986, p. 64.
- [7] Ávila-Brande, D.; Gómez-Herrero, A.; Landa-Cánovas, A.R.; Otero-Díaz, L.C. Solid State Sci. 7(2005) 486.
- [8] Bärnighausen H., Comm. in Mathematical Chem. 9(1980) 139.
- [9] Müller U., Inorganic Structural Chemistry, Ed. John Wiley & Sons: West Sussex, UK 1993, p 235.
- [10] Morniroli, J.P.; Steeds, J.W. Ultramicroscopy 45(1992) 219.
- [11] De Wolff P.M.; Janssen T.; Janner A., Acta Cryst. A37 (1981) 625.
- [12] R.L. Withers, Prog. Crystal and Charact. 18(1989) 139.
- [13] Hahn T., International Tables for Crystallography, Vol. C: Dordrecht, Holland, 1983.
- [14] L.C. Otero-Díaz, B.G. Hyde, Acta Cryst. B39(1983) 569.
- [15] Rossell M. D.; Abakumov A. M.; Van Tendeloo G.; Pardo J. A.; Santiso J. Chem. Mater. 16(2004) 2578.
- [16] Rossell M. D.; Abakumov A. M.; Van Tendeloo G.; Lomakov V. L.; Istomin S. Y.; Antipov E. V. Chem. Mater. 17(2005) 4717.

- [17] J.V. Smith, W.L. Brown, Crystal Structures, Physical, Chemical and Microtextural Properties. Springer-Verlag Vol. 1 1988, p.76.
- [18] Allix M.; Pelloquin D.; Raveau B. J. Solid State Chem. 178 (2005) 1133.
- [19] Withers R. L.; Anderson J. S.; Hyde B. G.; Thompsom J. G.; Wallenberg L. R.; FitzGerald J. D.; Stewars A. M. J. Phys. C.: Solid State Phys. 21(1988)417.
- [20] Hiraga K.; Hirabayashi M.; Kikuchi M.; Syono Y. Japanese Journal of Applied Physics 27(1988) 573.

5. Discusión Integradora

5. DISCUSIÓN INTEGRADORA

5.1 MÉTODO DE SÍNTESIS

Como ya se describió en el capítulo de *Técnicas Instrumentales*, la síntesis de las nuevas fases se llevó a cabo en ampollas de cuarzo cerradas a vacío con objeto de evitar procesos de oxidación y sobre todo de volatilización del halógeno. De este modo se han preparado las fases de fórmula general $\text{Bi}_4\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{8-\delta}\text{X}$ (M: Ti^{+4} , Mn^{+3} , Fe^{+3} y X: Cl, Br).

Sin embargo, la síntesis del compuesto de fórmula $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ se realizó al aire ya que la presencia de Cu^{+3} como se ha demostrado mediante medidas de susceptibilidad magnética implica oxidación parcial del Cu^{+2} de partida.

Es preciso señalar que el tratamiento del intercrecimiento $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ a altas temperaturas, cuyo objetivo final era obtener monocristales, nos ha permitido identificar mediante HREM cristales con defectos extensos cuyo ordenamiento da lugar a una nueva familia de intercrecimientos, así como una nueva estructura modulada (composicional y desplazativa) cuyo estudio y descripción se detallan en el *Capítulo 4.4*.

Tabla 1 Radio iónico efectivo de los elementos de transición [1]

Catión	$r^{\text{VI}}(\text{\AA})$
W^{+6}	0.60
Ti^{+4}	0.61
Mn^{+3}	0.64
Fe^{+3}	0.65
Cr^{+3}	0.61
Co^{+3}	0.61

Sorprende que en las condiciones de síntesis empleadas no se hayan podido preparar las fases que contienen Cr^{+3} y Co^{+3} . Esto se puede justificar atendiendo a los datos expuestos en la Tabla 1. Los cationes que entran en la estructura en cantidad 1/3 (Mn^{+3} y Fe^{+3}) presentan valores de radio que difieren bastante del elemento común W^{+6} , mientras que el Ti^{+4} que es capaz de sustituir la mitad del W^{+6} en la posición octaédrica tiene un valor de radio próximo a éste. Si ahora nos fijamos en los radios iónicos efectivos del Cr^{+3} y Co^{+3} , es evidente que son más próximos al Ti^{+4} que a los de los cationes aliovalentes, de tal forma que para poder incorporarse en la estructura deberían

sustituir a la mitad de los W^{+6} , lo que supondría la presencia de exceso de oxígeno en la estructura. Esto no implica que en otras condiciones de síntesis (altas presiones ó métodos suaves) sea posible prepararlos.

5.2 DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

El nexo fundamental de los distintos capítulos de este trabajo, ha sido la determinación estructural a partir de primeros principios y el estudio de la micro y nanoestructura de los nuevos oxihaluros sintetizados.

De esta manera, tras la síntesis de las nuevas fases se ha seguido la siguiente metodología de trabajo:

-Análisis composicional: mediante XEDS hemos podido determinar la composición catiónica media y en todas los compuestos que incorporan Cl, dado que su señal característica ($K\alpha$) solapa con una de la señal M del Bi, el uso de la espectroscopía EELS nos ha permitido verificar su presencia. Asimismo, en los compuestos que contienen algún catión magnético (Mn^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+2}) las medidas de susceptibilidad, además de dar información acerca de la presencia de algún fenómeno cooperativo, permiten confirmar el estado de oxidación de los cationes magnéticamente activos. Estas medidas han sido fundamentales en el análisis composicional de la fase $Bi_4Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-\delta}Cl$, puesto que nos indica la presencia de un porcentaje del catión Cu^{+3} , de modo que junto con la composición media calculada a partir de XEDS podemos determinar el valor de $\delta = 0.1$.

-Determinación de la simetría, celda unidad y grupo espacial: una vez obtenida la composición media, el estudio del espacio recíproco mediante SAED es fundamental para determinar la homogeneidad de la muestra y obtener la celda unidad. En este trabajo nos hemos encontrado con la dificultad de que los diagramas SAED podían indexarse en celdas de simetría tetragonal u ortorrómbica (pseudotetragonal), por lo que el empleo de la microdifracción [2] y CBED [3] ha sido fundamental para determinar el grupo espacial. Así como se muestra en la tabla resumen, no todos los compuestos son ortorrómbicos de grupo espacial $Cm2m$ sino que la fase de Cu deficiente en oxígeno presenta simetría tetragonal ($P4/mmm$) como demuestra el estudio descrito en el **Capítulo 4.3**.

-Determinación del modelo estructural ideal mediante reconstrucción de la fase de la onda emergente: uno de los objetivos más importantes de los científicos dedicados a la preparación de materiales está dirigido al control de su estructura a escala atómica, ya que las propiedades de los mismos están directamente relacionadas con su estructura. En este sentido la microscopía electrónica de alta resolución se convierte en una herramienta fundamental para el estudio de materiales a dicha escala. Con este objetivo, los modernos microscopios de emisión de campo permiten alcanzar una resolución límite inferior a 1 Å [4], empleando por ejemplo la reconstrucción de la fase emergente a partir de series de imágenes a distintos focos (Ver *Apéndice*). Con esta metodología lo que se pretende es alcanzar la resolución límite del microscopio mediante la corrección de los cambios de fase debido al coeficiente de aberración esférica, y que hacen que la información entre la resolución de Scherzer y la resolución límite no sea directamente interpretable en la imagen. Esta técnica presenta la ventaja de que al utilizar 20 imágenes, los elementos ligeros [5] como el oxígeno se pueden identificar en la imagen de la fase reconstruida junto con otros elementos más pesados.

En esta memoria se ha aplicado la reconstrucción de series focales con objeto de obtener imágenes de los átomos de oxígenos y de esta manera poder obtener un modelo estructural ideal (con ayuda de los datos obtenidos a partir de SAED, microdifracción y CEBD), tanto para las fases cuya síntesis se perseguía ($\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ y $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$) así como de la superestructura $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/5}\text{W}_{4/5}\text{O}_{6-\delta})_2$ derivada del compuesto $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$.

-Estudio de la microestructura mediante HREM: la microscopía electrónica de alta resolución nos ha mostrado que las nuevas fases preparadas, a pesar de compartir el mismo esqueleto estructural, presentan una naturaleza microestructural con ciertas particularidades no sólo en función del elemento de transición sino también del halógeno que forma parte del bloque Sillén. Así, mientras que las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ presentan una estructura bien ordenada, las fases $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ y $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ muestran un comportamiento común con regiones o dominios en los que se produce un ordenamiento de los cationes en la capa de octaedros del bloque Aurivillius. La fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$, es más interesante desde el punto de vista de análisis de defectos extensos ya que además de este orden catiónico, el estudio HREM nos ha permitido analizar como el ordenamiento de estos defectos extensos se acomoda a través de la formación de una nueva familia de

intercrecimientos Sillén-Aurivillius, cuya fórmula general se puede escribir como $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta})_n$ ($n=1,2,3,4$).

En el caso de los compuestos que contienen Br, en función del elemento de transición la microestructura es distinta. En el **Capítulo 4.1** se ha descrito como en la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$, el halógeno se acomoda en la estructura mediante distorsión de la capa de octaedros originando el doblaje del eje de apilamiento y dando lugar a una variación de simetría. Por otra parte en el compuesto $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$, se esperaba un comportamiento análogo, sin embargo el estudio muestra que el anión Br^- es capaz de alojarse en la estructura sin necesidad de distorsionarla, lo que podría deberse a la menor concentración del catión 3d con respecto al W^{+6} en la capa de octaedros.

El estudio de HREM de esta última fase tratada a altas temperaturas (1200°C) nos ha permitido observar cristales con defectos extensos que, de forma análoga a lo ocurrido en el caso del compuesto $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$, se acomodan formando el mismo tipo de intercrecimientos Sillén-Aurivillius pero cuya fórmula general se puede escribir como $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{O}_6)_n$ ($n=1,2,3$).

Asimismo, se ha identificado una nueva fase con estructura modulada de composición con estequiometría media $\text{Bi}_4\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_{7.5}\text{Br}$ y de parámetros de celda unidad determinados a partir de difracción de electrones $a = 14.2 \text{ \AA}$, $b = 3.8 \text{ \AA}$, $c = (1/\gamma)3.8 \text{ \AA}$; con grupo superespacial $3D + 1 \text{ } Immm(00\gamma)$ y vector de modulación definido como $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$ ($\gamma = 0.10-0.15$). El estudio por HREM ha permitido describirla como una modulación composicional en forma de bloques basados en la estructura básica $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ con una componente desplazativa debido al ajuste lateral de los bloques Sillén-Aurivillius.

-Refinamiento de la estructura media: una vez determinado el modelo estructural y efectuado el estudio de defectos por microscopía electrónica y técnicas asociadas. La estructura media de las muestras monofásicas se ha refinado mediante difracción de rayos X de polvo empleando el método de Rietveld. Para ello se ha utilizado como modelo inicial el determinado a partir de la reconstrucción de la fase de la onda emergente en los oxihaluros $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ y $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$. En el refinamiento de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ se utilizó como modelo inicial el de la fase $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$ [6].

Se han empleado relaciones cristalográficas grupo-subgrupo para determinar las nuevas coordenadas del oxibromuro $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ en el grupo espacial $Ic2m$ a partir

del $Cm2m$. Por último, al ser la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ isoestructural con las anteriores, el modelo estructural de la fase $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ fue utilizado como modelo de partida a refinar.

5.3 VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES

En la Tabla 2, se muestran los parámetros estructurales de las nuevas fases sintetizadas, junto con la relación a/b que nos da una idea de la distorsión ortorrómbica y el radio medio para el catión que ocupa el octaedro del bloque Aurivillius.

Los datos indican que el parámetro c aumenta de manera lógica al aumentar el radio medio del catión que ocupa la posición octaédrica (Ver Tabla 2).

Tabla 2 Parámetros reticulares de las distintas fases sintetizadas, relación b/a y radio medio calculado a partir de los radios iónicos de la Tabla 3 teniendo en cuenta la composición nominal de cada compuesto.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	$r^{\text{VI}}_{\text{medio}}(\text{Å})$
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$	5.439(4)	5.468(7)	14.190(9)	1.005	0.60
$\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$	5.467(4)	5.466(7)	14.159(3)	0.999	0.59
$\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$	5.453(1)	5.453(9)	14.231(6)	1	0.61
$\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$	3.845(9)	-	14.188(7)	1	0.60
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$	5.468(3)	5.502(5)	28.809(9)	1.006	0.60
$\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$	5.479(2)	5.479(7)	14.554(1)	1	0.61

Tabla 3 Radio iónico efectivo de los elementos de transición [1] y considerando el efecto Jahn-Teller [8].

Catión	$r^{\text{VI}}(\text{Å})$	$r^{\text{VI}}(\text{Å})$	$r^{\text{VI}}(\text{Å})\text{JT}$
W^{+6}	0.60		
Ti^{+4}		0.61	
Mn^{+3}		0.64	0.59
Fe^{+3}		0.65	
Cu^{+2}		0.73	0.65
Cu^{+3}		0.54	

Si nos fijamos en el parámetro c correspondiente a las fases de Mn^{3+} y Cu^{2+} , éste debería ser mayor en función de los radios iónicos ($r^{\text{VI}} = 0.64$ Å y $r^{\text{VI}} = 0.72$ Å

respectivamente [1]). En estos casos particulares hay que tener en cuenta el efecto Jahn-Teller [7], que tiene un importante efecto en metales de transición con configuraciones d^4 (alto espín) y d^9 dando lugar a una distorsión de los poliedros de coordinación.

Norrestam [8] justifica estas distorsiones debido a la forma no esférica (elipsoidal) de estos iones, estimando unos radios iónicos de $r^{VI} = 0.59 \text{ \AA}$ y $r^{VI} = 0.66 \text{ \AA}$ para Mn^{3+} y Cu^{2+} respectivamente, que se presentan en la Tabla 3. Además en la fase $Bi_4Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-\delta}Cl$ hay que tener en cuenta que el 45% del Cu total se encontraría como Cu^{3+} ($r^{VI} = 0.54 \text{ \AA}$). Con estos datos se obtienen los radios medios que se reflejan en la Tabla 2 y que justifican las variaciones anómalas en el parámetro c . Así, el radio medio calculado para la fase $Bi_4Mn_{1/3}W_{2/3}O_8Cl$ teniendo en cuenta el efecto Jahn-Teller es menor que el de la fase de Ti^{4+} , lo que está de acuerdo con la disminución de c . Además, si comparamos las distancias de enlace de los poliedros TiO_4 , MnO_4 , FeO_4 y CuO_4 (ver Figura 1), vemos como el efecto Jahn-Teller da lugar a un alargamiento de los enlaces ecuatoriales y un acortamiento de los verticales en los octaedros MnO_4 y CuO_4 dando lugar a la disminución del eje c observado.

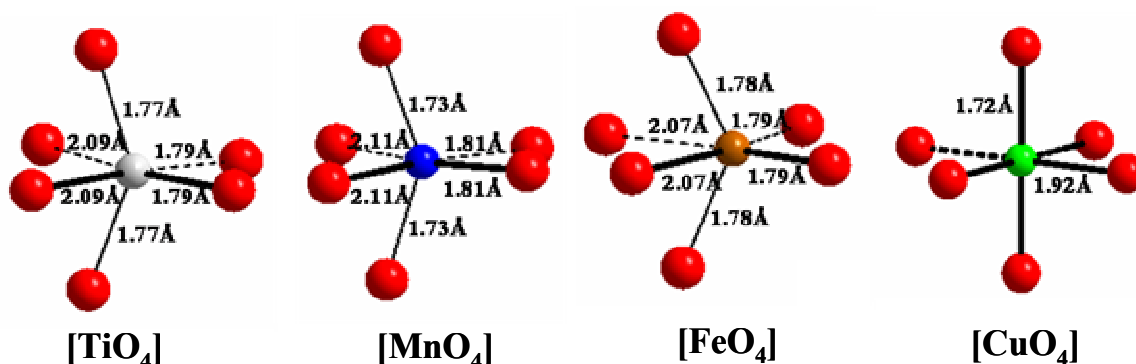


Figura 1 Octaedros de las fases $Bi_4Ti_{1/2}W_{1/2}O_8Cl$, $Bi_4Mn_{1/3}W_{2/3}O_8$, $Bi_4Fe_{1/3}W_{2/3}O_8$ y $Bi_4Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-\delta}Cl$ en los que se han marcado las distancias de enlace obtenidas mediante el refinamiento de la estructura media.

En el caso del compuesto $Bi_4Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-\delta}Cl$, además de este efecto debemos tener en cuenta la presencia de Cu^{3+} ($r^{VI} = 0.54 \text{ \AA}$), lo que nos conduce a un valor medio para el radio de 0.60 \AA y que da lugar a un parámetro $c = 14.188(7) \text{ \AA}$ próximo al de la fase $Bi_4Ti_{0.5}W_{0.5}O_8Cl$ ($c = 14.190(9) \text{ \AA}$) cuyo radio medio es idéntico.

Con respecto a la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$, la ausencia de estas distorsiones, y su mayor valor para el radio iónico ($r^{\text{VI}} = 0.66 \text{ \AA}$) que da lugar a un radio medio de 0.61 \AA , justifica el aumento del parámetro c .

En las fases que contienen Br, dado que su radio iónico es mayor que el del Cl ($r^{\text{VI}} = 1.96 \text{ \AA}$ y $r^{\text{VI}} = 1.81 \text{ \AA}$ respectivamente), el aumento de c es evidente. Hay que destacar que la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$ dobla el eje c lo que conduce a una disminución de la simetría como ya se explicó en el **Capítulo 4.1**, algo que no ocurre en el caso de la fase $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$. Este comportamiento podría estar relacionado con la dilución del elemento 3d frente al W.

Por último es importante señalar como evoluciona la distorsión ortorrómbica con la sustitución catiónica. La tabla refleja esta distorsión en la relación a/b . Los datos reflejan que la distorsión disminuye al aumentar la dilución del catión 3d frente al W, así en las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{X}$ (X:Cl,Br) la distorsión es más acusada que en el resto, además al avanzar en la serie la distorsión es cada vez menor de manera que en el Cu la simetría es tetragonal. Esta situación justifica el uso que se ha hecho en este trabajo tanto de microdifracción como de CBED dirigidos a determinar la simetría de las nuevas fases.

5.4 **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Shannon R.D., Prewitt, C.T. Acta Cryst. B25 (1969) 925.
- [2] Morniroli, J.P.; Steeds, J.W. Ultramicroscopy 45(1992) 219.
- [3] Buxton B.F., Eades J.A., Steeds J.W., Rackham G.M., Phil. Trans. Roy. Soc. 281 (1976) 171.
- [4] O'Keefe, M. A.; Hetherington C. J. D.; Wang, Y. C.; Nelson, E. C.; Turner, J. H.; Kisielowski, C.; Malm, J. -O.; Mueller, R.; Ringnald, J.; Pan, M.; Thust, A., Ultramicroscopy 104(2001) 215.
- [5] O'Keefe, M. A.; Shao-Horn, Y., Microscopy and Microanalysis 10(2004) 86.
- [6] Aurivillius B., Chem. Scr. 23 (1984)143.
- [7] Jahn, H. A.; Teller, E., Proc. R. Soc. London A 161(1937) 220.
- [8] Norrestam, R., Zeitschrift für Kristallographie 209(1994) 99.

6. Resumen General y **Conclusiones**

6. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

Ya que en cada uno de los capítulos correspondientes a **Resultados** se ha incluido una conclusión acerca de cada una de las fases estudiadas en los mismos, en este capítulo se presenta un breve resumen de los resultados obtenidos. Además, se mencionan las líneas de trabajo futuro que surgen en relación con la medida de propiedades dieléctricas de las muestras sintetizadas.

-Se han preparado seis nuevas fases cuya estructura ha sido determinada a partir de un estudio detallado empleando la microscopía electrónica de transmisión en sus tres modos: recíproco (SAED, CBED, microdifracción), real (imagen) y análisis (XEDS, EELS). La estructura de estas nuevas fases se puede describir como un intercrecimiento de los miembros más sencillos de las familias de Sillén y Aurivillius (ver modelo Figura 1). Asimismo, se ha identificado una nueva fase con estructura modulada en la muestra $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$ tratada a 1200°C .

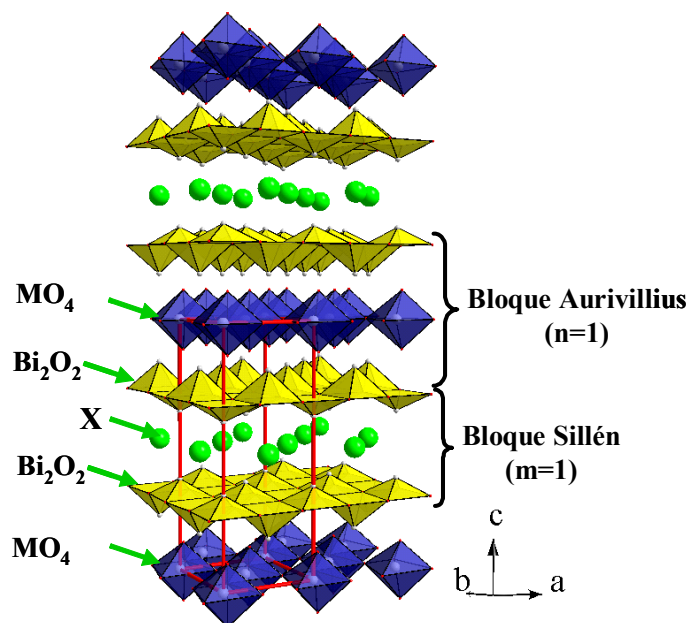


Figura 1. Modelo estructural correspondiente al intercrecimiento de los miembros más sencillos de las familias de Sillén y Aurivillius de fórmula general $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$ ($m=1$ y $n=1$).

Los parámetros reticulares y grupos espaciales para cada uno de ellos se desglosan en la Tabla 1:

Tabla 1 Parámetros estructurales de las fases preparadas en esta Tesis Doctoral

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$G.Espacial$
Bi₄Ti_{1/2}W_{1/2}O₈Cl	5.439(4)	5.468(7)	14.190(9)	$Cm2m$
Bi₄Mn_{1/3}W_{2/3}O₈Cl	5.467(4)	5.466(7)	14.159(3)	$Cm2m$
Bi₄Fe_{1/3}W_{2/3}O₈Cl	5.453(1)	5.453(9)	14.231(6)	$Cm2m$
Bi₄Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-δ}Cl	3.845(9)	-	14.188(7)	$P4/mmm$
Bi₄Ti_{1/2}W_{1/2}O₈Br	5.468(3)	5.502(5)	28.809(9)	$Ic2m$
Bi₄Fe_{1/3}W_{2/3}O₈Br	5.479(2)	5.479(7)	14.554(1)	$Cm2m$
Bi₄Fe_{2/3}W_{1/3}O₈Br[*]	14.2	3.8	(1/γ)3.8 γ=0.10- 0.15	$Immm(00γ)$

* Fase con estructura modulada (datos obtenidos a partir de difracción de electrones)

-El uso de la técnica de reconstrucción de la fase de la onda emergente (*Exit Wave Reconstruction*) empleando series focales de imágenes, en combinación con datos estructurales extraídos de los estudios por SAED, microdifracción y CBED, ha sido una herramienta fundamental en la determinación del modelo estructural ideal de los compuestos Bi₄Mn_{1/3}W_{2/3}O₈Cl y Bi₄Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-δ}Cl. Este modelo fue empleado posteriormente para refinar la estructura media de dichas fases mediante difracción de rayos-X de polvo (Método de Rietveld).

-El estudio mediante HREM nos ha permitido identificar en las muestras Bi₄Cu_{1/3}W_{2/3}O_{8-δ}Cl y Bi₄Fe_{1/3}W_{2/3}O₈Br (muestra tratada a 1200°C) una nueva familia de intercrecimientos, compuesta por un bloque Sillén sencillo [Bi₂O₂X] y n bloques tipo Aurivillius [Bi₂W_{2n/(2n+1)}M_{1/(2n+1)}O₆]_n. Los miembros que se han identificado para los dos tipos de compuestos se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2 Oxicloruros con intercrecimientos estructurales de Sillén-Aurivillius.

n	Fórmula	Relación W:Cu	Eje c (Å)
1	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{O}_{6-\delta})$	2:1	14.1
2	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{4/5}\text{Cu}_{1/5}\text{O}_{6-\delta})_2$	4:1	45.3
3	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{6/7}\text{Cu}_{1/7}\text{O}_{6-\delta})_3$	6:1	31.2
4	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{8/9}\text{Cu}_{1/9}\text{O}_{6-\delta})_4$	8:1	78.0
n	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Cu}_{1/(2n+1)}\text{O}_{6-\delta})_n$	2n:1	-

Tabla 2 Oxibromuros con intercrecimientos estructurales de Sillén-Aurivilliusl.

n	Fórmula	Relación W:Fe	Eje c (Å)
1	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{W}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_6)$	2:1	14.4
2	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{W}_{4/5}\text{Fe}_{1/5}\text{O}_6)_2$	4:1	45.4
3	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{W}_{6/7}\text{Fe}_{1/7}\text{O}_6)_3$	6:1	31.4
n	$(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br})(\text{Bi}_2\text{W}_{2n/(2n+1)}\text{Fe}_{1/(2n+1)}\text{O}_6)_n$	2n:1	-

Asimismo, la combinación de la información obtenida mediante imágenes de alta resolución y relaciones cristalográficas grupo–subgrupo nos ha permitido justificar la modificación de la simetría en la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Br}$, así como el ordenamiento catiónico en los compuestos $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ y $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Br}$.

Por último mencionar que dado que a excepción de la fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$, el resto de muestras preparadas presentan grupos espaciales polares, se pretende llevar a cabo un estudio de la ferroelectricidad de las mismas. En este sentido, la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_8\text{Cl}$ ha mostrado actividad en las medidas de generación de segundo armónico (SHG) y se está efectuando un estudio preliminar de sus propiedades ferroeléctricas.

Por otra parte dada la relación estructural de la fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ con los conductores iónicos denominados BIMEVOX ($\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{11-\delta}$ $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+} \dots$), sería interesante medir la conductividad iónica en este compuesto con el fin de estudiar el efecto de la incorporación del bloque Sillén sobre la conductividad en comparación con la exhibida por los compuestos BIMEVOX.

Apéndice

RECONSTRUCCIÓN DE LA FASE DE LA ONDA ELECTRÓNICA

En Ciencia de Materiales para entender la formación e interacción de defectos, interfases, nanoestructuras, etc., y como afectan a las propiedades físicas de los materiales, es necesario obtener información a escala atómica [1,2]. Aunque la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) constituye la herramienta estándar para estudiar la estructura atómica de los materiales, la interpretación de las imágenes HRTEM no siempre resulta intuitiva debido a las aberraciones del sistema de lentes electromagnéticas del microscopio. La información que puede obtenerse mediante HRTEM cualitativa está limitada por la resolución de punto o Scherzer [3], pero en el caso de equipos que disponen de fuentes de electrones coherentes (emisión de campo) la resolución límite que en realidad puede alcanzarse se encuentra más allá de la resolución Scherzer. Empleando la reconstrucción de la fase tras su interacción con el material objeto de estudio (*Exit Wave Reconstruction*) [4], la información límite puede alcanzarse mediante la corrección de los cambios de fase debidos a la aberración esférica (Cs) de la lente objetivo. Una gran ventaja que presenta esta técnica es que tanto la amplitud como la fase de la onda electrónica son recuperadas, de forma que es posible obtener imágenes donde se pueden visualizar elementos ligeros como el oxígeno o el litio [5] que resulta imposible mediante HRTEM convencional.

1. Formación de Imágenes de Alta Resolución:

Para determinar la resolución HRTEM y la información límite de un microscopio electrónico, es necesario entender como se forman las imágenes de alta resolución. El haz de electrones al incidir sobre la muestra recoge información sobre la distribución espacial del potencial electrostático proyectado del material y el sistema de lentes del microscopio, transfiere dicha información tras la interacción del haz con la muestra hasta el detector [6]. Este proceso se describe empleando la intensidad de la imagen $I(\mathbf{u})$ en el dominio de frecuencias o espacio recíproco. $I(\mathbf{u})$ incorpora los efectos debidos a la coherencia espacial y temporal a través del coeficiente de transmisión cruzado (TCC) [7], que simplifica la deducción de la resolución del microscopio y la información límite.

La intensidad de la imagen en espacio real $I(\mathbf{x})$, es el cuadrado de la amplitud de la imagen, $\psi(\mathbf{x})$:

$$I(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}) \quad (1)$$

Donde $\psi(\mathbf{x})$ es la amplitud de la onda electrónica en el plano imagen.

Su transformada de Fourier proporciona la intensidad de la imagen en el dominio de frecuencias como la autocorrelación de la amplitud en espacio recíproco $\Psi(\mathbf{u})$:

$$I(\mathbf{u}) = \Psi^*(-\mathbf{u}) \otimes \Psi(\mathbf{u}) \quad (2)$$

Donde \otimes representa convolución. $I(\mathbf{u})$ es el resultado de todas las interferencias del conjunto de amplitudes de haces difractados que proceden de la muestra y pasan a través de la apertura objetivo. La coherencia parcial (tanto espacial como temporal) limita a través del TCC que información se transmite desde la amplitud a la intensidad de la imagen en el dominio de Fourier. El TCC describe el peso de cada interferencia en término de las fases relativas de los haces que interfieren, y depende por tanto de cualquier cambio de fases introducido por la lente objetivo, incluyendo las debidas a sus aberraciones.

$\Psi(\mathbf{u})$ incorpora los cambios de fase impuestos por la lente objetivo sobre la función de onda tras su interacción con la muestra (*exit wave function*) $\Psi_E(\mathbf{u})$

$$\Psi(\mathbf{u}) = \Psi_E(\mathbf{u}).\exp\{-i\chi(\mathbf{u})\} \quad (3)$$

En esta expresión el cambio de fases debido al desenfoque de la lente objetivo ε y al coeficiente de aberración esférica C_s para una longitud de onda electrónica λ viene dada por

$$\chi(\mathbf{u}) = \pi\varepsilon\lambda |\mathbf{u}|^2 + \pi C_s\lambda |\mathbf{u}|^4/2 \quad (4)$$

La resolución del microscopio se define en términos de la transferencia de información lineal desde la muestra a la imagen. Se pueden despreciar las contribuciones no lineales aplicando la aproximación del objeto de fase débil (*Weak-Phase Object-WPO*) que dispersa débilmente los electrones, como es el caso de muestras cristalinas muy delgadas ($t=1-3$ nm). Esta aproximación considera que sólo un par de haces difractados contribuye a cada una de las componentes de la intensidad de la imagen en el dominio de frecuencias, y cada uno de estos pares procede de un coeficiente del potencial proyectado de la muestra [6]. La componente \mathbf{u} -ésima de la intensidad del espectro contiene solamente la interferencia de los haces \mathbf{u} y $-\mathbf{u}$ con el haz directo:

$$I_L(\mathbf{u}) = \Psi(\mathbf{u}).\Psi^*(\mathbf{0}) + \Psi(\mathbf{0}).\Psi^*(-\mathbf{u}) \quad (5)$$

Para un cristal que dispersa débilmente los electrones la expresión resultante es:

$$I_L(\mathbf{u}) = \psi_E(\mathbf{u}).\exp\{-i\chi(\mathbf{u})\} + \psi_E^*(-\mathbf{u}).\exp[-i\chi(-\mathbf{u})] \quad (6)$$

Despreciando los fenómenos de difracción dinámica [8,9], la onda tras la interacción con la muestra en espacio directo se describe como:

$$\psi_E(\mathbf{x}) = 1 - i\sigma\phi_p(\mathbf{x})t \quad (7)$$

donde σ representa el coeficiente de interacción, $\phi_p(\mathbf{x})$ el potencial proyectado y t el espesor del cristal

Esta expresión procede del desarrollo de Taylor de:

$$\psi_E(\mathbf{x}) = A(\mathbf{x}).\exp[i\sigma\phi_p(\mathbf{x})t] \quad (8)$$

En la que sólo se tiene en cuenta el término lineal y al tratarse de un WPO la modulación del término correspondiente a la amplitud $A(\mathbf{x})$ se desprecia.

Una imagen de alta resolución representa la variación de la intensidad electrónica, es decir, la distribución de probabilidad de la onda electrónica. El proceso de formación de la misma se puede describir como un complejo proceso de interferencia que tiene lugar a dos niveles:

En dominio de frecuencias la expresión (7) se transforma en:

$$\psi_E(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u}) - i\sigma V_p(\mathbf{u})t \quad (9)$$

de forma que $V_p(\mathbf{u})$ es la componente de Fourier del potencial proyectado $\phi_p(\mathbf{x})$ con frecuencia \mathbf{u} .

Sustituyendo la expresión (9) en la ecuación (6) se obtiene:

$$I_L(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u}) - i\sigma V_p(\mathbf{u})t. \exp[i\chi(\mathbf{u})] + i\sigma V_p^*(-\mathbf{u})t. \exp[-i\chi(-\mathbf{u})] \quad (10)$$

Ya que $V_p^*(-\mathbf{u})$ es igual a $V_p(\mathbf{u})$ y $\{\exp[i\chi(\mathbf{u})] - \exp[-i\chi(-\mathbf{u})]\}$ corresponde a $2i\sin\chi(\mathbf{u})$, la intensidad de la imagen en dominio de frecuencias aplicando la aproximación WPO conduce a:

$$I_L(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u}) + 2\sigma V_p(\mathbf{u})t \sin\chi(\mathbf{u}) \quad (11)$$

Por tanto la magnitud del término \mathbf{u} -ésimo es proporcional al potencial proyectado de la muestra $V_p(\mathbf{u})$ y al $\sin\chi(\mathbf{u})$, es decir, al valor de la función de transferencia de contraste (CTF) al correspondiente valor de $|\mathbf{u}|$. De esta manera la CTF determina que cantidad de cada coeficiente del potencial proyectado se transmite a la intensidad de la imagen en el espacio recíproco.

1. Resolución del microscopio:

Scherzer determinó un valor óptimo de foco [3] que maximiza el rango de frecuencias espaciales en las que χ es aproximadamente constante y próximo a $\pi/2$ ($\sin\chi = -1$):

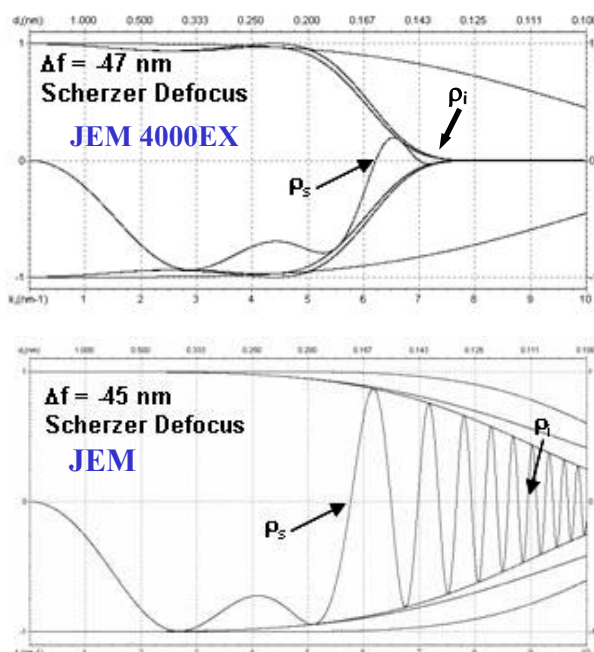
$$\epsilon_x = -(3C_s\lambda/2)^{1/2} \quad \text{foco Scherzer}$$

que conduce a una resolución Scherzer o de punto del microscopio:

$$d_x = 0.64C_s^{1/4}\lambda^{3/4} \quad \text{resolución en espacio real}$$

En la Figura 1 se muestra la CTF de un microscopio termoiónico (JEM 4000EX) y otro de emisión de campo (JEM 3000F), ambos instalados en el Centro de Microscopía de la UCM. La resolución de punto o de Scherzer vienen determinada por el primer corte de la CTF con el eje de ordenadas y que conduce en ambos casos a una resolución de punto de 0.17 nm.

Sin embargo más allá de ese corte con el cero, la CTF muestra oscilaciones que permiten determinar la información límite más allá de la resolución de punto, siendo más importante en el microscopio JEM 3000F dada la mayor coherencia de las fuentes de emisión de campo, de tal manera que es posible alcanzar una resolución límite de 0.11 nm.



Figua 1. CTF de dos microscopios con distinto tipo de fuente de electrones: termoiónico (JEM 4000EX) y de emisión de campo (JEM 3000F). Obsérvese la diferencia en la resolución límite de ambos equipos.

El principal problema es que debido a las oscilaciones de la CTF entre ρ_i y ρ_s esa información no se puede interpretar directamente. Los nuevos métodos dirigidos a obtener imágenes HRTEM cuantitativas tratan de hacer ese rango interpretable. Los métodos de mayor aceptación hasta la fecha se dividen en:

- Desarrollo de software de corrección de Cs [9]
- Holografía [10]
- Series focales [11]

Cada uno de ellos presenta una serie de ventajas, pero en este apéndice se discutirá únicamente el empleo de series focales.

2. Series Focales:

Al aumentar el valor negativo del foco, la región de mínima oscilación de la CTF se traslada hacia valores de resolución más altos (Figura 2).

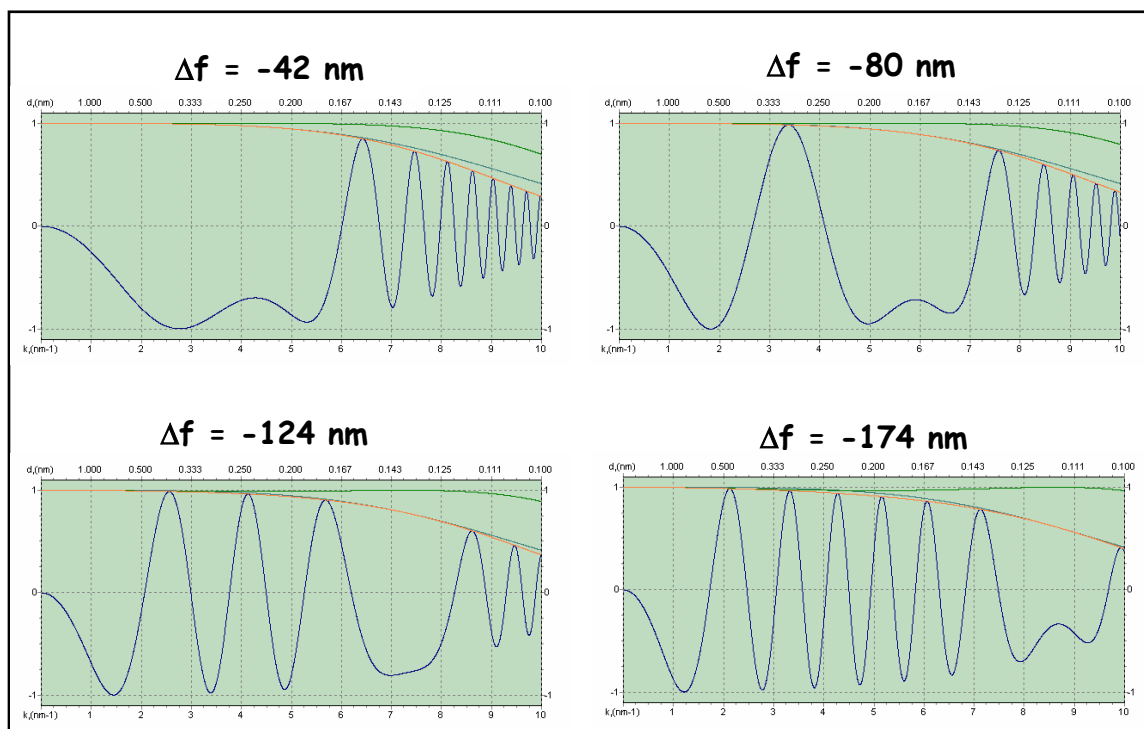


Figura 2. Variación de la CTF al aumentar el valor negativo del foco.

Sin embargo, ninguna imagen por sí sola se podría emplear para obtener información estructural directa del material que se está estudiando.

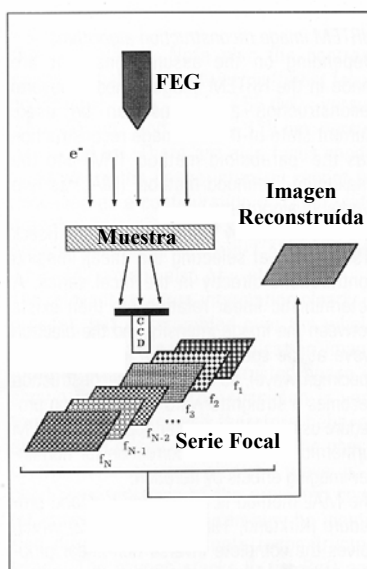


Figura 3. Esquema del método de reconstrucción mediante empleo de series focales.

La reconstrucción de la onda empleando series focales, lo que pretende es combinar imágenes a todos estos focos para obtener una imagen en la que se pueda relacionar directamente la estructura con la imagen experimental.

La metodología implica la recogida digital de una serie de imágenes a diferentes focos, empleando una cámara CCD, seguido del procesado digital para retroceder desde el detector al plano tras el que la onda electrónica ha interactuado con la muestra [13]. Durante este proceso de retropropagación, la información de la fase y de la amplitud de la onda electrónica se recuperan, de tal forma que se eliminan los efectos de las aberraciones del microscopio mediante deconvolución de la CTF (Figura 3).

3. Algoritmos de Reconstrucción

Los programas empleados en esta memoria (True Image [14] y IWFR [15]) para llevar a cabo la reconstrucción emplean tres etapas. La diferencia entre ambos radica en el tipo de aproximación empleada en la reconstrucción.

a) Recogida y Alineamiento de las imágenes: la recogida de la serie se lleva a cabo empleando una sub-rutina acoplada al Digital Micrograph en la que los parámetros necesarios son el foco inicial de la serie, el incremento del foco en cada paso y el número de imágenes que se quieren recoger.

El alineamiento es necesario ya que ningún microscopio es capaz de recoger de 10-20 imágenes consecutivas sin que estas presenten desplazamiento (*drift*) entre imágenes consecutivas. Este alineamiento se lleva a cabo mediante autocorrelación entre imágenes sucesivas de forma que el desplazamiento de cada imagen respecto a la precedente es conocido. Utilizando esta información todas las imágenes se alinean respecto a un origen común. Sin embargo si el desplazamiento entre imágenes es demasiado grande (>0.3 nm) la serie puede no ser útil.

b) Reconstrucción:

-True Image: este programa lleva a cabo la reconstrucción utilizando dos algoritmos en tándem, el Método del Paraboloide (PAM-Paraboloid Method) [16], que sólo tiene en cuenta contribuciones lineales a la formación de imagen y el Método de Máxima Probabilidad (MAL-Maximum Likelihood) [17] que tiene en cuenta los términos no lineales y constituye un refinamiento de la función de onda obtenida en el PAM.

Método del Paraboloide (PAM): como ya se ha comentado previamente, este método hace uso únicamente de los términos lineales implicados en la formación de la HREM. Aunque en

las deducciones anteriores hemos considerado sólo los términos lineales aplicando la aproximación WPO la realidad es algo más compleja y aún en el caso de poder aplicar esta aproximación el proceso no es puramente lineal. En una sola imagen no podemos distinguir entre las contribuciones lineales y no lineales, pero el comportamiento de dichas contribuciones respecto a la variación de foco es distinto. El foco produce un cambio de fase de los términos lineales proporcional a u^2 como se deduce de la ecuación (4), lo que implica que los términos lineales caen en dos paraboloides 3D en el espacio de Fourier (Figura 4). De este modo, utilizando únicamente las componentes de la superficie del paraboloide $\xi = \pm 1/2\lambda u^2$ es posible seleccionar las contribuciones lineales. Los dos paraboloides de la Figura 4 representan la función de onda y su compleja conjugada, de forma que utilizando sólo uno de ellos, es posible superar la simetría de Friedel de la HRTEM original y resolver la intensidad para cada haz $+u$ y $-u$ independientemente en la función de onda tras su interacción con la muestra. Experimentalmente se lleva a cabo aplicando una transformada de Fourier 3D (Filtro de Wiener) a la serie focal.

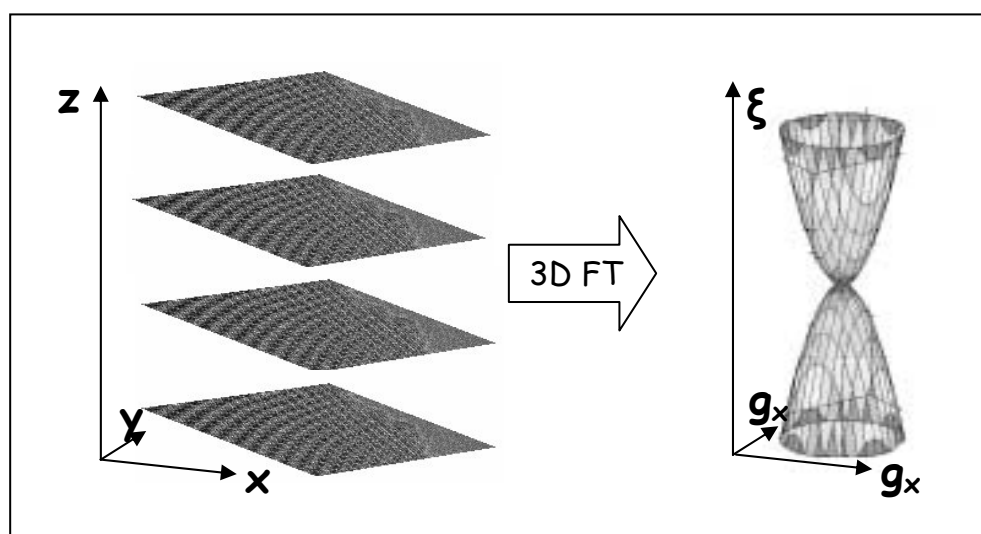


Figura 4. La contribución lineal de las imágenes se localiza en la superficie de los paraboloides obtenidos mediante transformada de Fourier 3D. Los dos paraboloides corresponden a la función de onda electrónica y su compleja conjugada.

Método de Máxima Probabilidad (MAL): el resultado que se obtiene al aplicar el PAM, es sólo una aproximación a la función de onda. Algunos términos no-lineales pueden estar presentes en la superficie de los paraboloides, dando lugar a artefactos en la reconstrucción. A pesar de todo, el resultado obtenido es una buena aproximación a la función de onda, por lo que este resultado se utiliza como función de onda de prueba en la reconstrucción que emplea

el método MAL y que tiene en cuenta las contribuciones no-lineales a la formación de imagen.

En el MAL, la función de onda aproximada se utiliza para simular la serie focal. Estas imágenes simuladas se comparan cuantitativamente con las imágenes HREM experimentales de forma que se obtiene una corrección a la función de onda de partida $d\Psi$. Esta corrección se aplica a la función inicial de forma que ahora se tiene una nueva función de prueba $\Psi' = \Psi + d\Psi$. Esta nueva función se emplea para simular de nuevo la serie focal y el proceso se repite iterativamente hasta que la diferencia S^2 es suficientemente pequeña (Figura 5).

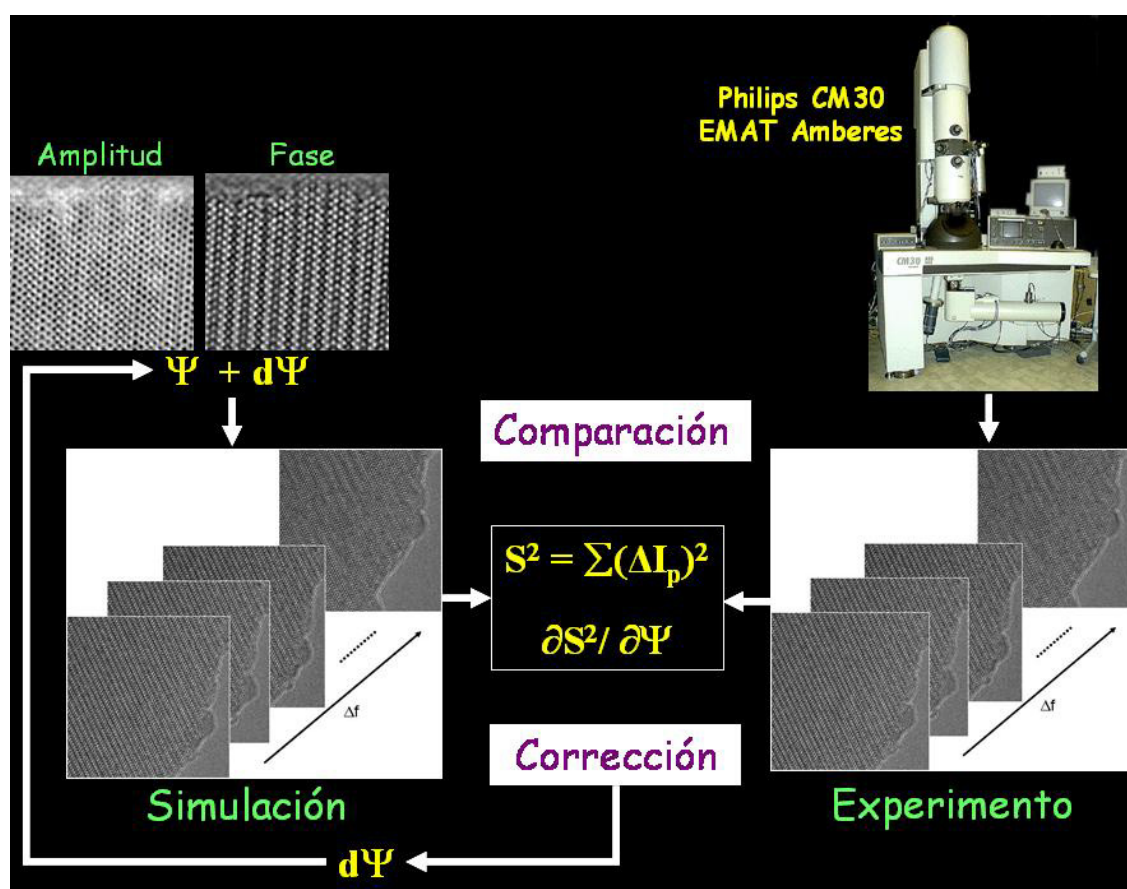


Figura 5. Esquema del Método de reconstrucción MAL

-*IWFR (Iterative Wave Function Reconstruction)*: este programa coincide en el primer y último paso con el True Image. La principal diferencia radica en el algoritmo empleado en la reconstrucción. Este software utiliza un algoritmo desarrollado por Allen y colaboradores [18], y la diferencia respecto al MAL es que en vez de iterar secuencialmente entre valores de foco individuales, corrige la función de onda en todos los focos simultáneamente lo que conduce a una mayor robustez del método en presencia de ruido. Además permite visualizar

en cada iteración, los parámetros estadísticos de la imagen final y el correspondiente a cada imagen individual de tal forma que es muy sencillo detectar si alguna de las imágenes no es válida para la reconstrucción.

c) *Determinación y corrección de aberraciones residuales*: este último paso es común a ambos programas. Ya que con frecuencia la función de onda sufre aberraciones debido a un insuficiente alineamiento del microscopio, ambos programas disponen de sub-rutinas que permiten corregir aplicando métodos numéricos [19] las aberraciones debidas al astigmatismo de 2º, 3º orden y al coma.

4. Ejemplo de Aplicación

En esta memoria se han presentado los resultados obtenidos en la reconstrucción mediante el empleo de series focales en dos fases nuevas.

- $\text{Bi}_4\text{W}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_8\text{Cl}$: reconstrucción empleando el programa True Image con series focales recogidas en el microscopio Philips CM30 de 300kV en la Universidad de Amberes.

- $\text{Bi}_4\text{W}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$: reconstrucción empleando el programa IWFR. En este caso la recogida de las series focales se llevó a cabo en el microscopio JEM 3000F del Centro de Microscopía de la UCM. Dado que este es el primer experimento de reconstrucción que se ha realizado en este centro se va a comentar con más detalle.

a) *Recogida experimental de las series focales*: para alcanzar la resolución límite del microscopio (0.11nm) es necesario que en la serie focales introduzcamos el valor del foco de Lichte al menos como valor de foco más negativo. Según las características del microscopio que se ha utilizado el foco de Lichte tiene un valor de -197 nm, por lo que las series se recogieron comenzando a un valor nominal de foco de -207 nm y un incremento de foco de 3 nm. En todos los casos se recogieron 20 imágenes, con un tiempo de espera entre imagen e imagen de 0.5 seg. ya que la muestra es muy sensible al daño por radiación. Para alcanzar esta máxima resolución, la velocidad de muestreo debe ser de al menos 0.02 nm/píxel, lo que implica utilizar una magnificación de 800.000k.

b) *Reconstrucción de la onda electrónica*: la reconstrucción se ha llevado a cabo empleando el programa IWFR. En la Figura 6 se presentan las 20 imágenes experimentales que se han utilizado para efectuar la reconstrucción. Una vez alineadas se ha obtenido una imagen común libre de desplazamiento (*drift*) que ha pasado del tamaño inicial de 1024x1024 píxel a 931x849 píxel. La convergencia ($\text{SSE} < 0.001$) se alcanzó tras cinco ciclos iterativos. Sobre la imagen de la fase se llevó a cabo la corrección de las aberraciones residuales

(astigmatismo de 2°, 3° orden y coma), obteniéndose la fase corregida que se muestra en la parte inferior de la Figura 7.

Sobre esta imagen resulta sencillo identificar los distintos átomos de la fase $\text{Bi}_4\text{W}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{O}_{7.8}\text{Cl}$ así como determinar las características estructurales de los defectos observados en forma de un nuevo intercrecimiento (Figura 8).

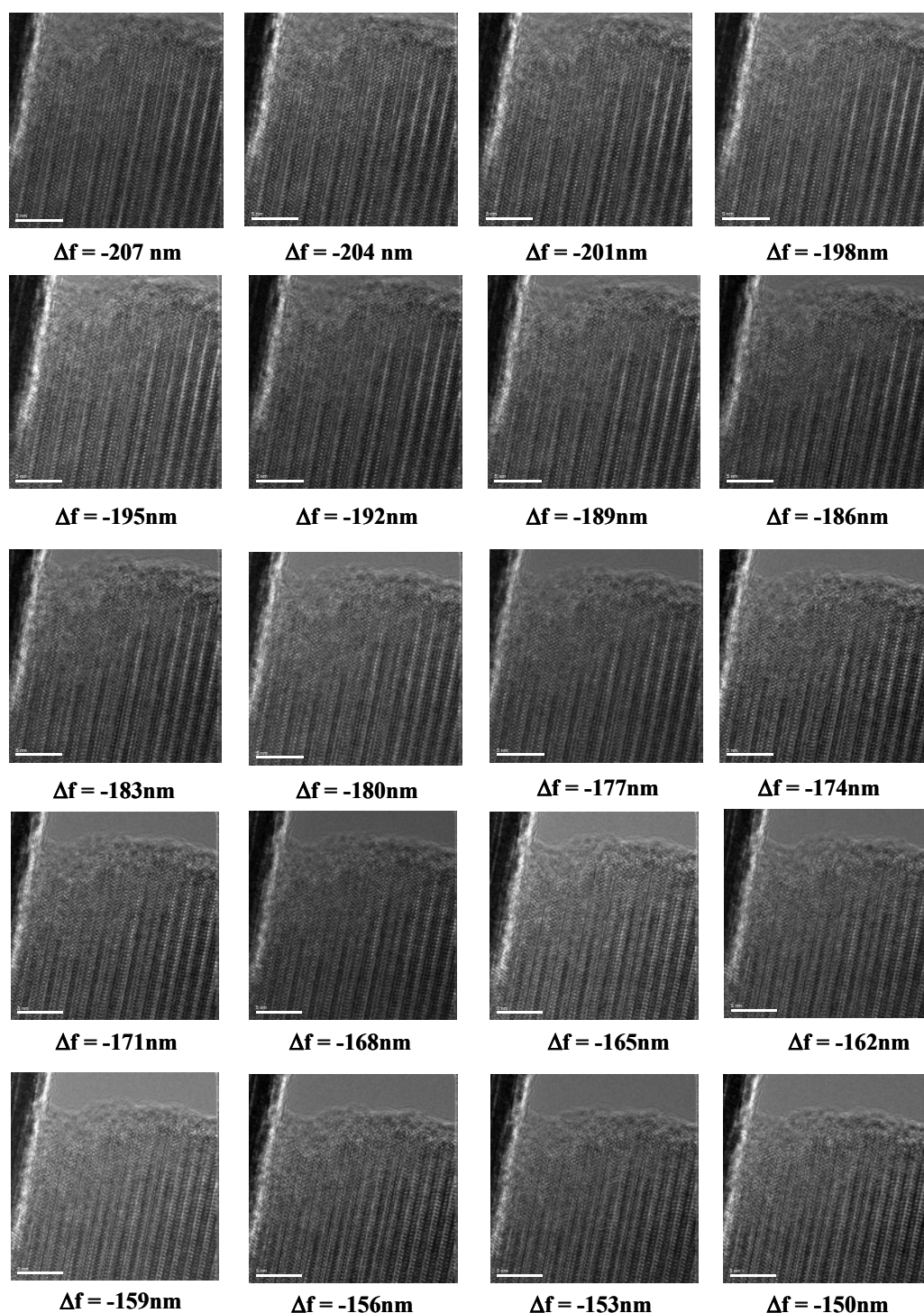


Figura 6. Imágenes que constituyen la serie focal empleada en la reconstrucción

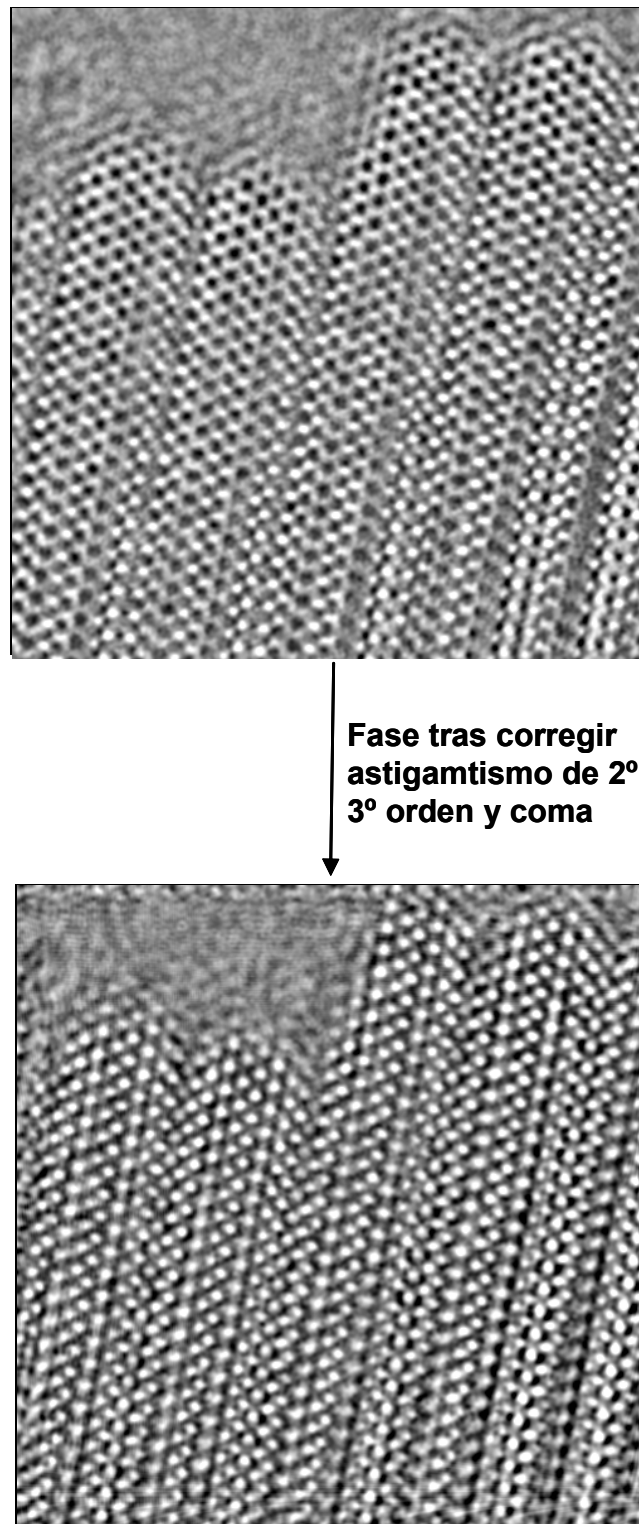


Figura 7. La imagen superior corresponde a la fase de la onda electrónica reconstruida, mientras que en la parte inferior se observa el efecto de la corrección de las aberraciones residuales que dan lugar a una imagen de puntos definidos en el que las elongaciones más débiles corresponden a los oxígenos.

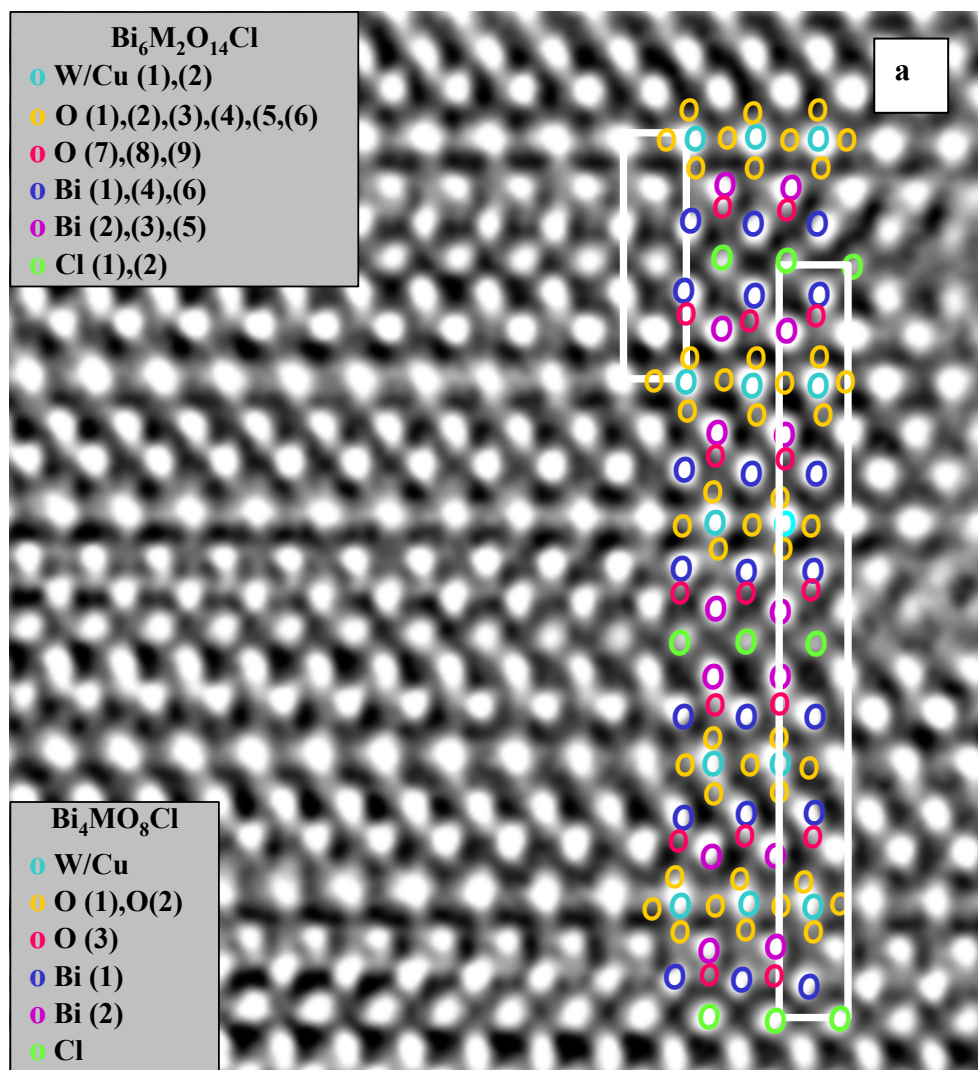
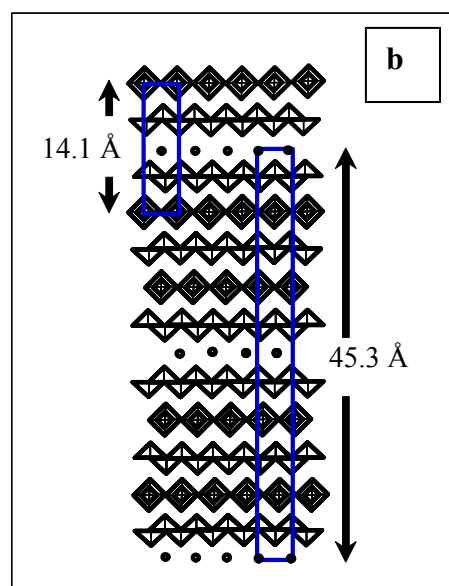


Figure 8. (a) Fase de la onda reconstruida en el eje de zona [100]. Los puntos claros corresponden a las posiciones proyectadas de los distintos átomos.(b) Dibujo esquemático del intercrecimiento identificado en (a).



REFERENCIAS

- [1] H. Ichinose. *Sci. Tech. Advan. Mater* **1**, 11(2000).
- [2] A. Ziegler, C. Kisielowski, R. O. Ritchie. *Acta Mater* **50**, 565(2002)
- [3] O. Scherzer, *J. Appl. Phys.* **20**, 20(1949).
- [4] E.J. Kirkland, *Ultramicroscopy* **15**, 151(1984).
- [5] M.A. O’Keefe, Y. Shao-Horn, *Microscopy and Microanalysis* **10**, 86(2004).
- [6] M.A. O’Keefe, *Ultramicroscopy* **47**, 282(1992).
- [7] M.A. O’Keefe, Proceedings of The 37th Annual Meeting EMSA, San Antonio, TX, 1979, p. 556.
- [8] J.M. Cowley, S. Ijima. *Z. Naturforsch.* **27a**, 445(1972).
- [9] J.M. Cowley. *Diffraction Physics*, North Holland/American Elsevier, New York, 1975.
- [10] J.L. Hutchison, J.M. Titchmarsh, D.J.H. Cockayne, C.J.D. Hetherington, A.I. Kirkland, H. Sawada. *Ultramicroscopy*. **103**, 7(2005).
- [11] H. Lichte. *Ultramicroscopy*. **38**, 13(1991).
- [12] W.M.J. Coene, A. Thust, M. Op de Beek, D. Van Dyck. *Ultramicroscopy* **64**, 109(1996).
- [13] W.M.J. Coene, A.J.E.M. Janssen, M. Op de Beek, D. Van Dyck. *Philips Electron Optics Bull.* **132**, 15(1992).
- [14] Program TrueImage: Focal-series reconstruction package (Version 1.0.2, 2003, FEI company)
- [15] Program IWFR (Version 1.0, February 2005, HREM Research Inc.).
- [16] M. Op de Beek, D. Van Dyck, W.M.J. Coene. *Ultramicroscopy* **64**, 167(1996).
- [17] A. Thust, W.M.J. Coene, M. Op de Beek, D. Van Dyck. *Ultramicroscopy* **64**, 211(1996a).
- [18] L.J. Allen, W. McBride, N.L. O’leary, M.P. Oxley. *Ultramicroscopy* **100**, 91(2004).
- [19] W.M.J. Coene, T.J.J. Denteneer. *Ultramicroscopy* **38**, 225 (1991).

LISTA DE ACRÓNIMOS

Tc: Curie Temperatura (*Temperatura de Curie*)

DRAM: Dinamic Random Access Memories (*Memorias de Acceso Aleatorio Dinámico*)

FRAM: Ferroelectric Random Access Memories (*Memorias de Acceso Aleatorio Ferroeléctricas*)

CMR: Colossal Magneto Resistance (*Magnetorresistencia Gigante o Colosal*)

BIMEVOX: Bismuth Metal Vanadium Oxides (*Óxidos de Bismuto Vanadio y Metal*)

BIPOX: Bismuto Perovskite Oxyhalides (*Oxihaluros de Bismuto y Perovskita*)

a_p : perovskite subcell $\sim 3.8 \text{ \AA}$ (*subcelda perovskita*)

SHG: Second Harmonic Generation (*Generación de Segundo Armónico*)

CBED: Convergent Beam Electron Diffraction (*Difracción de Electrones de haz Convergente*)

EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy (*Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones*)

ELNES: Energy-Loss Near Edge Structure (*Estructura cerca del Borde de Pérdida de Energía*)

EXELFS: Extended Energy-Loss Fine Structure (*Estructura Fina Extendida de Pérdida de Energía*)

FFT: Fast-Fourier Transform (*Transformada de Fourier*)

ZOLZ: Zero Order Laue Zone (*Zona de Laue de Orden Cero*)

FOLZ: First Order Laue Zone (*Zona de Laue de Primer orden*)

HOLZ: High Order Laue Zones (*Zonas de Laue de Alto orden*)

BF: Bright Field (*Campo Claro*)

WP: Whole Pattern (*Diagrama Completo*)

HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy (*Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución*)

SAED: Selected Area Electron Diffraction (*Difracción de Electrones de Área Seleccionada*)

TEM: Transmission Electron Microscopy / Transmission Electron Microscope (*Microscopía Electrónica de Transmisión / Microscopio Electrónico de Transmisión*)

FEG: Field Emission Gun (*Fuente de Emisión de Campo*)

CCD: Charged Couple Device (*Dispositivo de Cargas Interconectadas*)

EWR: Exit Wave Reconstruction (*Reconstrucción de la Onda Emergente*)

TCC: Transmission Cross Coefficient (*Coeficiente de Correlación Cruzada*)

WPO: Weak Phase Object (*Objeto de Fase Débil*)

CTF: Contrast Transfer Function (*Función de Transferencia de Contraste*)

PAM: Paraboloid Method (*Método del Paraboloide*)

MAL: Maximum Likelihood (*Máxima Probabilidad*)

IWFR: Iterative Wave Function Reconstruction (*Reconstrucción Iterativa de la Función de Onda*)

XEDS: X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (*Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X*)

XRPD: X-Ray Powder Diffraction (*Difracción de Rayos X de polvo*)

ADP: Atomic Displacement Parameter (*Parámetro de Desplazamiento Atómico*)

Lista de Publicaciones Relacionadas con la Tesis Doctoral

1. D. Ávila-Brandé, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz, “*Synthesis Structural and Microstructural Strudy of $Bi_4W_{0.5}Ti_{0.5}O_8X$ ($X=Cl,Br$) Sillén-Aurivillius intergrowths*”, *Solid State Sciences*”, **7** (2005) 486-496.
2. S. Bals, S. Van Aert, G. Van Tendeloo, D. Van Dyck, D. Ávila Brandé “*Statistical estimation of oxygen atomic positions with sub Ångstrom precision from exit wave reconstruction*” *Microscopy and Microanálisis* 2005.
3. S. Van Aert, S. Bals, G. Van Tendeloo, D. Van Dyck, D. Ávila Brandé “*Precise Estimation of Atom Positions from the Phase of a Reconstructed Electron Exit Wave*”, *Physical Review B* (enviado)
4. D. Ávila-Brandé, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz, S. Bals, G. Van Tendeloo “*A New $Bi_4W_{2/3}Mn_{1/3}O_8Cl$ Sillén-Aurivillius Intergrowth: Synthesis and Structural Determination by Electron Microscopy (TEM) Beyond the Point Resolution*”, *European Journal of Inorganic Chemistry* (enviado).
5. D. Ávila-Brandé, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz, “*Order, Disorder and Oxygen Vacancies in $[Bi_2O_2Cl][Bi_2Cu_{1/(2n+1)}W_{2n/(2n+1)}O_{6-\delta}]_n$ ($n=1-4$)*”, en fase de redacción (2005-2006).